

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)Internationale Patentklassifikation<sup>6</sup> :

C08F 8/00, H01M 10/40

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/57161

(43) Internationales  
Veröffentlichungsdatum: 11. November 1999 (11.11.99)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/03028

(22) Internationales Anmeldedatum: 4. Mai 1999 (04.05.99)

(30) Prioritätsdaten:  
198 19 752.7 4. Mai 1998 (04.05.98) DE(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK-  
TIENGESSELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen  
(DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MÖHWALD, Helmut  
[DE/DE]; Markwardstrasse 16, D-76855 Annweiler  
(DE). DÖTTER, Gerhard [DE/DE]; Ungsteiner Strasse  
18, D-67067 Ludwigshafen (DE). BLUM, Rainer  
[DE/DE]; Rüdigerstrasse 64, D-67069 Ludwigshafen  
(DE). KELLER, Peter [DE/DE]; Mozartstrasse 9, D-66583  
Spiesen-Elversberg (DE). BAUER, Stephan [DE/DE];  
Hauptstrasse 65a, D-67126 Hochdorf-Assenheim (DE).  
BRONSTERT, Bernd [DE/DE]; Zanderstrasse 35, D-67166  
Otterstadt (DE).(74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Bardehle, Pagenberg, Dost,  
Altenburg, Geissler, Isenbruck, Theodor-Heuss-Anlage 12,  
D-68165 Mannheim (DE).(81) Bestimmungsstaaten: AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ,  
GE, HU, ID, IL, IN, JP, KR, KZ, LT, LV, MK, MX,  
NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, ZA,  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES,  
FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).**Veröffentlicht***Mit internationalem Recherchenbericht.  
Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen  
eintreffen.*

(54) Title: COMPOSITIONS SUITABLE FOR ELECTROCHEMICAL CELLS

(54) Bezeichnung: FÜR ELEKTROCHEMISCHE ZELLEN GEEIGNETE ZUSAMMENSETZUNGEN

**(57) Abstract**

The invention relates to a composition which contains (a) between 1 and 99 weight % of a pigment (I) with a primary particle size of 5 nm to 100  $\mu$ m, which is a solid Ia or a compound Ib acting as cathode material in electrochemical cells or a compound Ic acting as anode material in electrochemical cells or a mixture of the solid Ia with the compound Ib or Ic; (b) between 1 and 99 weight % of a polymer material (II) which contains: (IIa) between 1 and 100 weight % of a polymer or copolymer (IIa) which has reactive groups (RG) in a terminal or lateral position or at the chain, which can give rise to thermal and/or UV radiation-induced cross-linking reactions, and (IIb) between 0 and 99 weight % of at least one polymer or copolymer (IIb) which has no reactive groups (RG).

**(57) Zusammenfassung**

Zusammensetzung enthaltend: (a) 1 bis 99 Gew.-% eines Pigments (I) mit einer Primärpartikelgröße von 5 nm bis 100  $\mu$ m, das ein Feststoff Ia oder eine als Kathodenmaterial in elektrochemischen Zellen wirkende Verbindung Ib oder eine als Anodenmaterial in elektrochemischen Zellen wirkende Verbindung Ic oder ein Gemisch des Feststoffs Ia mit der Verbindung Ib oder der Verbindung Ic ist, (b) 1 bis 99 Gew.-% eines polymeren Materials (II), das umfaßt: (IIa) 1 bis 100 Gew.-% eines Polymers oder Copolymers (IIa), das ketten-, end- und/oder seitenständig Reaktivgruppen (RG) aufweist, die thermisch und/oder unter UV-Strahlung zu Vernetzungsreaktionen fähig sind, und (IIb) 0 bis 99 Gew.-% mindestens eines Polymers oder Copolymers (IIb), das frei ist von Reaktivgruppen RG.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2002-513986

(P2002-513986A)

(43) 公表日 平成14年5月14日 (2002.5.14)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02	C 4 J 1 0 0 D 5 H 0 5 0
C 0 8 F 8/00		C 0 8 F 8/00	
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58	
4/62		4/62	Z
		審査請求 有	予備審査請求 有 (全 79 頁)

(21) 出願番号 特願2000-547129(P2000-547129)  
(86) (22) 出願日 平成11年5月4日 (1999.5.4)  
(85) 翻訳文提出日 平成12年11月2日 (2000.11.2)  
(86) 国際出願番号 P C T / E P 9 9 / 0 3 0 2 8  
(87) 国際公開番号 W O 9 9 / 5 7 1 6 1  
(87) 国際公開日 平成11年11月11日 (1999.11.11)  
(31) 優先権主張番号 1 9 8 1 9 7 5 2 . 7  
(32) 優先日 平成10年5月4日 (1998.5.4)  
(33) 優先権主張国 ドイツ (D E)

(71) 出願人 ビーエーエスエフ アクチェンゲゼルシャ  
フト  
ドイツ連邦共和国, ルートヴィッヒスハー  
フェン カーラーボッシュェストラーセ  
38  
(72) 発明者 メーヴァルト, ヘルムート  
ドイツ, D-76855, アンヴァイラー, マ  
ルクヴァルトシュトラーセ, 16  
(72) 発明者 デター, ゲールハルト  
ドイツ, D-67067, ルートヴィッヒスハ  
ーフェン, ウングシュタイナー, シュトラ  
ーセ, 18  
(74) 代理人 弁理士 江藤 聡明

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気化学電池に好適な組成物

(57) 【要約】

下記の成分: (a) 1~99質量%の、電気化学電池の  
カソード材料として働く固体 I a 又は化合物 I b である  
か、又は電気化学電池のカソード材料として働く化合物  
I c であるか、或いは固体 I a と化合物 I b 若しくは化  
合物 I c との混合物である、5 nm~100 μm の範囲  
の一次粒径を有する顔料 (I)、(b) 1~99質量%  
の、下記の II a 及び II b: (II a) 1~100質量%  
の、鎖の一部として、鎖の末端として及び/又は鎖の側  
部に、加熱作用下及び/又は UV 照射下に架橋反応する  
ことができる反応性基 (R G) を有する重合体又は共重  
合体、及び (II b) 0~99質量%の、反応性基 (R G)  
を持たない少なくとも1種の重合体又は共重合体 (II  
b) を含む高分子材料 (II)、を含む組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の成分：

(a) 1～99質量%の、

電気化学電池のカソード材料として働く固体I a又は化合物I bであるか、又は電気化学電池のアノード材料として働く化合物I cであるか、或いは固体I aと化合物I b若しくは化合物I cとの混合物である、5 nm～100 μmの範囲の一次粒径を有する顔料(I)、

(b) 1～99質量%の、下記のII a及びII b：

(II a) 1～100質量%の、

鎖の一部として、鎖の(複数の)末端として及び／又は鎖の側部に、加熱作用下及び／又はUV照射下に架橋反応することができる反応性基(RG)を有する重合体又は共重合体、及び

(II b) 0～99質量%の、

反応性基(RG)を持たない少なくとも1種の重合体又は共重合体(II b)、を含む高分子材料(II)、を含む組成物。

【請求項2】 顔料Iが、元素周期表の第I、II、III及びIV主族並びに第IV遷移族の元素の、酸化物、混合酸化物、珪酸塩、硫酸塩、炭酸塩、リン酸塩、チッ化物、アミド、イミド及びカーバイドから選択される無機固体；ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリアミド及びポリイミドから選択されるポリマー；及びこれらのポリマーを含む固体分散体；並びにこれらの材料2種以上の混合物、から選択される固体I aである請求項1に記載の組成物。

【請求項3】 顔料Iが、電気化学電池のカソード材料として働く化合物I bであり、且つ $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$  (但し、 $0 < x, y, z \leq 1$ )、 $\text{Li}_x\text{MnO}_2$  ( $0 < x \leq 1$ )、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $0 < x \leq 2$ )、 $\text{Li}_x\text{MoO}_2$  ( $0 < x \leq 2$ )、 $\text{Li}_x\text{MnO}_3$  ( $0 < x \leq 1$ )、 $\text{Li}_x\text{MnO}_2$  ( $0 < x \leq 2$ )、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $0 < x \leq 2$ )、 $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_4$  ( $0 < x \leq 2.5$ )、 $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_3$  ( $0 < x \leq 3.5$ )、 $\text{Li}_x\text{VO}_2$  ( $0 <$

$x \leq 1$ )、 $\text{Li}_x\text{WO}_2$  ( $0 < x \leq 1$ )、 $\text{Li}_x\text{WO}_3$  ( $0 < x \leq 1$ )、 $\text{Li}_x\text{TiO}_2$  ( $0 < x \leq 1$ )、 $\text{Li}_x\text{Ti}_2\text{O}_4$  ( $0 < x \leq 2$ )、 $\text{Li}_x\text{RuO}_2$  ( $0 < x \leq 1$ )、 $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $0 < x \leq 2$ )、 $\text{Li}_x\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $0 < x \leq 2$ )、 $\text{Li}_x\text{Cr}_2\text{O}_3$  ( $0 < x \leq 3$ )、 $\text{Li}_x\text{Cr}_3\text{O}_4$  ( $0 < x \leq 3.8$ )、 $\text{Li}_x\text{V}_3\text{S}_5$  ( $0 < x \leq 1.8$ )、 $\text{Li}_x\text{Ta}_2\text{S}_2$  ( $0 < x \leq 1$ )、 $\text{Li}_x\text{FeS}$  ( $0 < x \leq 1$ )、 $\text{Li}_x\text{FeS}_2$  ( $0 < x \leq 1$ )、 $\text{Li}_x\text{NbS}_2$  ( $0 < x \leq 2.4$ )、 $\text{Li}_x\text{MoS}_2$  ( $0 < x \leq 3$ )、 $\text{Li}_x\text{TiS}_2$  ( $0 < x \leq 2$ )、 $\text{Li}_x\text{ZrS}_2$  ( $0 < x \leq 2$ )、 $\text{Li}_x\text{NbSe}_2$  ( $0 < x \leq 3$ )、 $\text{Li}_x\text{VSe}_2$  ( $0 < x \leq 1$ )、 $\text{Li}_x\text{NiPS}_2$  ( $0 < x \leq 1.5$ )、 $\text{Li}_x\text{FePS}_2$  ( $0 < x \leq 1.5$ )、 $\text{LiNi}_x\text{B}_{1-x}\text{O}_2$  ( $0 < x < 1$ )、 $\text{LiNi}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}_2$  ( $0 < x < 1$ )、 $\text{LiNi}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}_2$  ( $0 < x < 1$ )、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{VO}_4$  ( $1 \geq x \geq 0$ )、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$  ( $x+y+z=1$ )、 $\text{LiFeO}_2$ 、 $\text{LiCrTiO}_4$ 、 $\text{Li}_a\text{M}_b\text{L}_c\text{O}_d$  ( $1.15 \geq a > 0$ ;  $1.3 \geq b+c \geq 0.8$ ;  $2.5 \geq d \geq 1.7$ ;  $M=\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$ ;  $L=\text{Ti}, \text{Mn}, \text{Cu}, \text{Zn}$ 、アルカリ土類金属)、 $\text{LiCu}_x^{\text{II}}\text{Cu}_y^{\text{III}}\text{Mn}_{(2-(x+y))}\text{O}_4$  ( $2 > x+y \geq 0$ )、 $\text{LiCrTiO}_4$ 、 $\text{LiGa}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  ( $0.1 \geq x \geq 0$ )、構造： $-\text{[C(S}_x\text{)]}_n-$ のポリ(硫化炭素)、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、これらの2種以上の混合物、及び化合物Ibと固体Iaとの混合物から選択されるものであり；そして組成物が成分I～IIIの全質量に対して0.1～20質量%の導電性カーボンブラックをさらに含む請求項1又は2に記載の組成物。

【請求項4】 顔料Iが、電気化学電池のアノード材料として働く化合物Icであり、且つリチウム、リチウム含有金属合金、カーボンブラック微粒子、天然及び合成黒鉛、合成黒鉛化カーボン粉末、カーボンファイバー、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化モリブデン、酸化タングステン、炭酸チタン、炭酸モリブデン、炭酸亜鉛、 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_z$  ( $1 > x \geq 0.1 > y \geq 0, z > 0$ )、 $\text{Sn}_2\text{BPO}_4$ 、複合ポリマー、リチウム金属化合物 $\text{Li}_x\text{M}$ 及び2種以上のこれらの混合物、及び化合物Icと固体Iaとの混合物から選択されるものであり；そして組成物が成分I～IIIの全質量に対して20質量%までの導電性カーボンブラックをさらに含む請求項1又は2に記載の組成物。

【請求項5】 ポリマーIIaが、鎖の一部として、鎖の(複数の)末端とし

て及び／又は鎖の側部に、加熱作用下及び／又はUV照射下の三重項活性化状態において、水素を除去することができる少なくとも1種の反応性基R G aを有し、且つ鎖の一部として、鎖の(複数の)末端として及び／又は鎖の側部に、R G aと異なり、R G aと共反応する少なくとも一種の基R G bを有し、なおかつ少なくとも一種の基R G aと少なくとも一種の基R G bとがポリマー分子全体に平均に存在している請求項1～4のいずれかに記載の組成物。

【請求項6】 ポリマーII aが、アクリレート又はメタクリレートの重合体又は共重合体であり、且つベンゾフェノン単位を含む反応性基R G a及びジヒドロシクロペンタジエン単位を含む反応性基R G bを有する請求項1～5のいずれかに記載の組成物。

【請求項7】 ポリマーII bが、塩化ビニル、アクリロニトリル、フッ化ビニリデンの重合体又は共重合体；塩化ビニルと塩化ビニリデンとの共重合体、塩化ビニルとアクリロニトリルの共重合体、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンの共重合体、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンの共重合体；フッ化ビニリデン及びヘキサフルオロプロピレンと、フッ化ビニル、テトラフルオロエチレン及びトリフルオロエチレンの1個のモノマーとの三元共重合体、から選択される請求項1～6のいずれかに記載の組成物。

【請求項8】 ポリマーII aが、請求項6に記載のポリマーであり、そしてポリマーII bがフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体である請求項1～7のいずれかに記載の組成物。

【請求項9】 化合物I b又は化合物I cを含む請求項1～8のいずれかに記載の組成物を含む少なくとも一層の第1層、及び固体I aを含み、化合物I c及びI bを含まない請求項1～8のいずれかに記載の組成物を含む少なくとも一層の第2層を含む積層体。

【請求項10】 固体電解質、セパレータ又は電極を製造するために、或いはセンサ、エレクトロクロミック窓、ディスプレイ、コンデンサ又はイオン伝導性フィルムにおいて、請求項1～8のいずれかに記載の組成物又は請求項9に記載の積層体を使用する方法。

【請求項11】 請求項1～8のいずれかに記載の組成物又は請求項9に記

載の積層体を含む、固体電解質、セパレータ、電極、センサ、エレクトロクロミック窓、ディスプレイ、コンデンサ又はイオン伝導性フィルム。

【請求項12】 請求項11に記載の固体電解質、セパレータ又は電極、又はこれらの2種以上の組合せを含む電気化学電池。

【請求項13】 請求項1、5及び6に記載のポリマーIIaを、固体電解質、セパレータ又は電極の架橋剤組成物として使用する方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

本発明は、リチウムイオン含有電解質を有する電気化学電池に特に好適である組成物；この組成物の用途、例えば固体電解質、セパレータ又は電極として、又は固体電解質、セパレータ又は電極において；このような組成物が存在する電解質、センサ、エレクトロクロミック窓(window)、ディスプレイ、コンデンサ又はイオン伝導性フィルム；及びこのような固体電解質、セパレータ及び／又は電極を含む電気化学電池；に関する。

## 【0002】

電気化学電池、特に繰り返し充電できる電池は、一般に公知であり、例えば”Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry”，第5版，A3巻，VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1985, 343-397頁に記載されている。

## 【0003】

これらの電池の中で、リチウムバッテリー（電池）及びリチウムイオンバッテリーは特に2次電池として特別な位置を占めている。これはその特に高いエネルギー貯蔵密度のためである。

## 【0004】

このような電池のカソードとしては、例えば上述の文献”Ullmann”に記載されているように、マンガン、コバルト、バナジウム又はニッケルのリチウム化混合酸化物を挙げることができ、化学量論的に簡単なケースとして $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiV}_2\text{O}_5$ 又は $\text{LiNiO}_2$ が記載されている。

## 【0005】

この混合酸化物は、リチウムイオンを格子に取り込み、その結晶格子からリチウムイオンを放出することができる化合物（例、黒鉛）と可逆的に反応し、その際マンガン、コバルト又はニッケルイオン等の金属イオンがその化合物中で酸化される。この反応は、リチウムイオンを取り出す化合物、即ちアノード材料、及びリチウム含有混合酸化物、即ちカソード材料を、リチウムイオンが混合酸化物からアノード材料に移動する（充電工程）電解質によって分離することにより、電気化学電池中に電力の貯蔵をするために使用することができる。

## 【0006】

リチウムイオンの可逆貯蔵に好適な化合物は、従来からバインダにより電極と接触するように固定されている。

## 【0007】

電池の充電の間、電子は、外部電源により流れ、リチウムカチオンは電解質を介してアノード材料に流れる。電池を使用する場合、リチウムカチオンは電解質及び電子を介して流れ、また使用抵抗によりアノード材料からカソード材料に流れる。

## 【0008】

しかしながら、電気化学電池内の短絡を回避するために、リチウムカチオンが通ることができる電氣的に絶縁する層が、2個の電極間に配置されている。これは固体電解質又は通常のセパレータであり得る。

## 【0009】

固体電解質又はセパレータは、知られているように、リチウムイオン導電率を増加させるためのリチウムカチオンを含む解離性化合物及びさらに溶剤等の添加剤が組み込まれた支持体材料を含んでいる。

## 【0010】

支持体材料として、US-A 5 2 9 6 3 1 8及びUS-A 5 4 2 9 8 9 1には、例えばフッ化ビニリデン及びヘキサフルオロプロパンの共重合体が提案されている。しかしながら、このような高抵抗（共）重合体を使用することにより、一連の不利がもたらされる。

## 【0011】

このようなポリマーは、高価であるのみならず、溶液とすることが困難でもある。さらに、比較的低いリチウムカチオン導電率のため、これらは電池の抵抗を増加させるので、従って電解質（通常リチウムカチオン含有化合物、例えばLiPF<sub>6</sub>、LiAsF<sub>6</sub>又はLiSbF<sub>6</sub>及びエチレンカーボネート又はプロピレンカーボネート等の有機溶剤を含む）が絶縁層の製造中に添加されていた（US-A 5 2 9 6 3 1 8、US-A 5 4 2 9 8 9 1）。さらにまた、このようなポリマーは、第1に電解質層が十分に膜形成でき、凝集力があり、そして電極層と粘着



結合できることを保証し、さらに第2にリチウムカチオンの十分な導電性及び浸透性を保証するために添加される、例えば高比率の可塑剤（例、ジ-n-ブチルフタレート）及び火成シリカの存在下に処理され得る。その後、可塑剤は、バッテリーの使用の前に、アノードの積層集成材、固体電解質又はセパレータ層及びカソード層から、工業的規模では全く困難で高価な抽出工程により、定量的に除去されなければならない。

#### 【0012】

WO97/37937は、ミックスIIaを含む混合物Iaに関するものである。このミックスIIaは下記：

a) 1～95質量%の、5nm～20 $\mu$ mの範囲の一次粒径を有する固体III、好ましくは塩基性固体III、及び

b) 5～99質量%の、下記のb1及びb2から得られる高分子組成物IV：

b1) 高分子組成物IVに対して5～100質量%の下記のa及びbの縮合生成物V：

a) カルボン酸又はスルホン酸、或いはこれらの誘導体、又はこれらの2種以上の混合物と反応することができる少なくとも1種の化合物VI、及び

b) 化合物VI1モルに対して少なくとも1モルの、少なくとも1個のラジカル重合可能な官能基を有するカルボン酸又はスルホン酸VII、或いはこれらの誘導体、又はこれらの2種以上の混合物、及び

b2) 組成物IVに対して0～95質量%の、少なくとも5000の平均分子量（数平均）及び主鎖又は側鎖にポリエーテル部分を有する別の化合物VIII、を含むものであり、混合物Ia中のミックスIIaの質量割合は1～100質量%である。

#### 【0013】

ここに記載された組成物は、優れた特性、特に電気化学電池に使用した場合の、例えば優れた短絡抵抗性、高い機械的安定性及び良好な処理適性を有するが、これらの組成物を用いる場合には、実際にフィルム製造すること又は例えば不活性ガス条件下における流延フィルムの製造で光架橋工程を行うことが必要である

。

## 【0014】

本発明の目的は、電気化学電池に使用できるさらに改良された組成物を提供することにある。特に、本発明の目的は、容易に製造できる、即ち不活性ガス条件を回避できる組成物を提供することにある。

## 【0015】

本発明者等は、下記の成分：

(a) 1～99質量%の、

電気化学電池のカソード材料として働く固体 I a 又は化合物 I b であるか、又は電気化学電池のアノード材料として働く化合物 I c であるか、或いは固体 I a と化合物 I b 若しくは化合物 I c との混合物である、一次粒径が 5 nm～100  $\mu$ m の範囲にある顔料 (I)、

(b) 1～99質量%の、下記の II a 及び II b：

(II a) 1～100質量%の、

鎖の一部として、鎖の末端として及び／又は鎖の側部に、加熱作用下及び／又は UV 照射下に架橋反応することができる反応性基 (RG) を有する重合体又は共重合体、及び

(II b) 0～99質量%の、

反応性基 (RG) を持たない少なくとも 1 種の重合体又は共重合体 (II b)、を含む高分子材料 (II)、を含む組成物、により達成されることを見出した。

## 【0016】

特に、この組成物は、新規な架橋剤組成物 (ポリマー II a) として注目される。

## 【0017】

顔料 I は、固体 I a である得る。この固体は電解質として使用される液体に全く溶解せず、電池媒体に電気化学的に不活性であることが有利である。本発明内で使用される用語「固体」は、通常の条件で固体として存在する全ての化合物で、電池として使用中に、電池、特にリチウム電池を充電する際の条件で電子を取

り出しも放出もしないものを表す。

#### 【0018】

顔料 I は、元素周期表の第 I、II、III 及び IV 主族並びに第 IV 遷移族の元素の、酸化物、混合酸化物、炭酸塩、珪酸塩、硫酸塩、リン酸塩、アミド、イミド、チッ化物及びカーバイドから選択される無機固体、好ましくは塩基性固体；ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリアミド及びポリイミドから選択されるポリマー；ガラス粉末、ナノ・サイズガラス粒子 {例えば Monosper<sup>R</sup> (Merck)}、ガラス微粒子 {例えば Spheriglas<sup>R</sup> (Potters-Ballotini)}、ナノ・サイズウィスカー及びこれらの 2 種以上の混合物、から選択され、固体電解質及び／又はセパレータとして使用することができる組成物を与えるものであることが好ましい。

#### 【0019】

具体例として、酸化物、例えば二酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム又は二酸化チタン、混合酸化物（例えば珪素、カルシウム、アルミニウム、マグネシウム、チタンの元素の混合酸化物）；梯子状、鎖状、板状及びフレーム構造等の珪酸塩、例えばタルク、パイロフィライト、マスコーバイト (muskovite)、金雲母、角閃石、ネソ珪酸塩、輝石、ソロ珪酸塩、ゼオライト、長石、珪灰石、特に疎水化珪灰石、マイカ、フィロ珪酸塩；硫酸塩、例えばアルカリ金属又はアルカリ土類金属の硫酸塩；炭酸塩、例えばアルカリ金属又はアルカリ土類金属の炭酸塩（例、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム又は炭酸バリウム、或いは炭酸リチウム、炭酸カリウム又は炭酸ナトリウム）；リン酸塩、例えばアパタイト；アミド；イミド；チッ化物；カーバイド；ポリマー、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリアミド、ポリイミド又は他の熱可塑性プラスチック、熱硬化性プラスチック又はミクロゲル、架橋ポリマー粒子（例、Agfaperl<sup>R</sup>）、固体分散液、特に上述のポリマーを含むもの、さらに上述の 2 種以上の固体の混合物；を挙げることができる。

#### 【0020】

さらに、Li イオンを伝導する無機の固体、好ましくは Li イオンを伝導する

塩基性の無機固体を、不活性固体 I a として本発明に従い使用することができる。

### 【0021】

無機固体の挙げることができる例としては、ホウ酸リチウム、例えば  $\text{Li}_4\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_3(\text{BO}_2)_3$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{LiBO}_2$  ( $x$ は0～20である)；アルミン酸リチウム、例えば  $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiAlO}_2$ ；リチウムアルミノ珪酸塩、例えばリチウム含有ゼオライト、長石、長石様化合物、フィロ珪酸塩及びイノ珪酸塩、及び特に  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$  (ゆう輝石)、 $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$  (ペチュライト (petullite))、 $\text{LiAlSiO}_4$  (ユークリプタイト)、マイカ、例えば  $\text{K}[\text{Li}, \text{Al}]_3[\text{AlSi}_4\text{O}_{10}(\text{F}-\text{OH})_2]$ 、 $\text{K}[\text{Li}, \text{Al}, \text{Fe}]_3[\text{AlSi}_4\text{O}_{10}(\text{F}-\text{OH})_2]$ ；リチウムゼオライト、特にファイバー、層又は立体状のもの、とりわけ式  $\text{Li}_{2/z}\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  (但し、 $z$ は他とバランスさせ、 $x$ は1.8～約12であり、そして $y$ が0～約8である)；リチウムカーバイド、例えば  $\text{Li}_2\text{C}_2$ 、 $\text{Li}_4\text{C}$ ； $\text{Li}_3\text{N}$ ；酸化リチウム及び混合酸化物、例えば  $\text{LiAlO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{MnO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ ； $\text{Li}_2\text{NH}$ ； $\text{LiNH}_2$ ；リン酸リチウム、例えば  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{LiPO}_3$ 、 $\text{LiAlFPO}_4$ 、 $\text{LiAl}(\text{OH})\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{LiMnPO}_4$ ； $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ；梯子、鎖、板及びフレーム構造状の珪酸リチウム、例えば  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{SiO}_4$  及び  $\text{Li}_6\text{Si}_2$ ；硫酸リチウム、例えば  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{LiHSiO}_4$ 、 $\text{LiKSO}_4$ ；及びさらに化合物 I b として記載の Li 化合物 (導電性カーボンブラックの存在は固体 I a として使用する場合には除外される)；及びさらに Li イオンを伝導する上述の固体2種以上の混合物、である。

### 【0022】

固体 I a として、疎水化固体 I a、更に好ましくは上述の種類の疎水化化合物が好ましい。

### 【0023】

特に好適な固体 I a は塩基性固体である。本発明の目的のために、塩基性固体は、それ自身7以下のpHを有する液体の水含有稀釈剤とこの固体との混合物が

、この稀釈剤より高いpHを有するものである。

【0024】

さらに本発明は、顔料Iが、電気化学電池のカソード材料として働く化合物Ibであり、且つ $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$  (但し、 $0 < x, y, z \leq 1$ )、 $\text{Li}_x\text{MnO}_2$  ( $0 < x \leq 1$ )、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $0 < x \leq 2$ )、 $\text{Li}_x\text{MoO}_2$  ( $0 < x \leq 2$ )、 $\text{Li}_x\text{MnO}_3$  ( $0 < x \leq 1$ )、 $\text{Li}_x\text{MnO}_2$  ( $0 < x \leq 2$ )、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $0 < x \leq 2$ )、 $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_4$  ( $0 < x \leq 2.5$ )、 $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_3$  ( $0 < x \leq 3.5$ )、 $\text{Li}_x\text{VO}_2$  ( $0 < x \leq 1$ )、 $\text{Li}_x\text{WO}_2$  ( $0 < x \leq 1$ )、 $\text{Li}_x\text{WO}_3$  ( $0 < x \leq 1$ )、 $\text{Li}_x\text{TiO}_2$  ( $0 < x \leq 1$ )、 $\text{Li}_x\text{Ti}_2\text{O}_4$  ( $0 < x \leq 2$ )、 $\text{Li}_x\text{RuO}_2$  ( $0 < x \leq 1$ )、 $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $0 < x \leq 2$ )、 $\text{Li}_x\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $0 < x \leq 2$ )、 $\text{Li}_x\text{Cr}_2\text{O}_3$  ( $0 < x \leq 3$ )、 $\text{Li}_x\text{Cr}_3\text{O}_4$  ( $0 < x \leq 3.8$ )、 $\text{Li}_x\text{V}_3\text{S}_5$  ( $0 < x \leq 1.8$ )、 $\text{Li}_x\text{Ta}_2\text{S}_2$  ( $0 < x \leq 1$ )、 $\text{Li}_x\text{FeS}$  ( $0 < x \leq 1$ )、 $\text{Li}_x\text{FeS}_2$  ( $0 < x \leq 1$ )、 $\text{Li}_x\text{NbS}_2$  ( $0 < x \leq 2.4$ )、 $\text{Li}_x\text{MoS}_2$  ( $0 < x \leq 3$ )、 $\text{Li}_x\text{TiS}_2$  ( $0 < x \leq 2$ )、 $\text{Li}_x\text{ZrS}_2$  ( $0 < x \leq 2$ )、 $\text{Li}_x\text{NbSe}_2$  ( $0 < x \leq 3$ )、 $\text{Li}_x\text{VSe}_2$  ( $0 < x \leq 1$ )、 $\text{Li}_x\text{NiPS}_2$  ( $0 < x \leq 1.5$ )、 $\text{Li}_x\text{FePS}_2$  ( $0 < x \leq 1.5$ )、 $\text{LiNi}_x\text{B}_{1-x}\text{O}_2$  ( $0 < x < 1$ )、 $\text{LiNi}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}_2$  ( $0 < x < 1$ )、 $\text{LiNi}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}_2$  ( $0 < x < 1$ )、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{VO}_4$  ( $1 \geq x \geq 0$ )、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$  ( $x+y+z=1$ )、 $\text{LiFeO}_2$ 、 $\text{LiCrTiO}_4$ 、 $\text{Li}_a\text{M}_b\text{L}_c\text{O}_d$  ( $1.15 \geq a > 0$ ;  $1.3 \geq b+c \geq 0.8$ ;  $2.5 \geq d \geq 1.7$ ;  $M=\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$ ;  $L=\text{Ti}, \text{Mn}, \text{Cu}, \text{Zn}$ 、アルカリ土類金属)、 $\text{LiCu}_x^{\text{II}}\text{Cu}_y^{\text{III}}$ 、 $\text{Mn}_{(2-(x+y))}\text{O}_4$  ( $2 > x+y \geq 0$ )、 $\text{LiCrTiO}_4$ 、 $\text{LiGa}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  ( $0.1 \geq x \geq 0$ )、構造： $-\text{[C(S}_x\text{)]}_n-$ のポリ(硫化炭素)、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、これらの2種以上の混合物、及び化合物Ibと固体Iaとの混合物から選択されるものである組成物で；

そして該組成物は、成分I及びIIの全質量に対して0.1～20質量%の導電性カーボンブラックをさらに含み、特にカソードとして使用することができる組成物に関するものである。

## 【0025】

さらに、本発明は、顔料Iが、電気化学電池のアノード材料として働く化合物Icであり、且つリチウム、リチウム含有金属合金、カーボンブラック微粒子、天然及び合成黒鉛、合成黒鉛化カーボン粉末、カーボンファイバー、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化モリブデン、酸化タングステン、炭酸チタン、炭酸モリブデン、炭酸亜鉛、 $Li_xM_ySiO_z$  ( $1 > x \geq 0$ ,  $1 > y \geq 0$ ,  $z > 0$ )、 $Sn_2BPO_4$ 、共役ポリマー（例、ポリピロール、ポリアニリン、ポリアセチレン）、リチウム金属化合物 $Li_xM$ （例えば、この式において $M = Sn, Bi, Sb, Zn, Cd, Pb$ 、そして $5 \geq x \geq 0$ の場合のもの）、 $Li-Sn-Cd$ 、 $CdO$ 、 $PbO$ 、2種以上のこれらの混合物、又は化合物Icと固体Iaとの混合物から選択されるものである、組成物で；

そして該組成物が、成分I及びIIの全質量に対して20質量%までの導電性カーボンブラックをさらに含む特にアノードとして使用することができる組成物、に関するものでもある。

## 【0026】

特に好適な顔料Iは、5nm～20 $\mu$ m、好ましくは0.01～10 $\mu$ m、特に0.1～5 $\mu$ mの範囲の1次粒径を有するものであり、この粒径は電子顕微鏡により測定される。顔料の融点は、電気化学電池の通常操作温度を超えることが好ましく、120℃を超える、特に150℃を超える融点が、特に有用であることが分かっている。

## 【0027】

顔料は、対称の外部形状を有し、即ち高さ：幅：長さの比（アスペクト比）が約1であり、球形、顆粒状、ほぼ丸い構造であるか、或いは多面体のいずれかの形状、例えば立方体（直方体）、四面体、六面体、八面体又はビ・ピラミッドの形状であるか、或いはゆがんだ又は非対称の形状であっても良く、即ち高さ：幅：長さの比（アスペクト比）が約1でなくても、例えば針状、非対称四面体、非対称ビ・ピラミッド、非対称六面体又は非対称八面体、板状、ディスク状、又は繊維状であっても良い。固体が非対称粒子状である場合、上述の一次粒径の上限はそれぞれ最小軸に基づくものとなる。

## 【0028】

本発明の組成物は、顔料 I を 1～95 質量%、好ましくは 25～90 質量%、さらに好ましくは 50～85 質量%、特に 65～80 質量%の量で、そしてポリマーバインダ II を 5～99 質量%、好ましくは 10～75 質量%、さらに好ましくは 15～50 質量%、特に 20～35 質量%の量で含んでいる。

## 【0029】

ポリマーバインダ II は、鎖の一部として、鎖の（複数の）末端として及び／又は鎖の側部に、加熱作用下及び／又は UV 照射下に架橋反応することができる反応性基（RG）を有する少なくとも一種のポリマー II a を、1～100 質量%の量で含み、そして反応性基 RG を持たない重合体又は共重合体（II b）を 0～99 質量%の量で含む。

## 【0030】

ポリマー II a として、加熱下及び／又は UV 照射下、好ましくは UV 光下に、架橋可能であり、そして鎖の一部として、鎖の（複数の）末端として及び／又は鎖の側部に、ポリマーが加熱作用下及び／又は UV 照射下に架橋することができる反応性基 RG、好ましくは反応性基 RG a 又は RG b 又は RG a と RG b を有する全てのポリマーを使用することが基本的に可能である。

## 【0031】

さらに好ましくは、ポリマー II a は、鎖の一部として、鎖の末端として及び／又は鎖の側部に、少なくとも一種の第 1 の反応性基 RG a、及び RG a と異なり、RG a と共反応することができる少なくとも一種の基 RG b を有し、なおかつ少なくとも一種の基 RG a と少なくとも一種の基 RG b とがポリマー分子全体に平均に存在しているポリマーであることである。

## 【0032】

ポリマー II a はまた、あるものは RG a のみ有しそして他のものは RG b のみ有する複数のポリマーにより形成することができる。

## 【0033】

ポリマー II a はまた、あるものは RG a のみ有しそして他のものは RG b のみ有する複数のポリマーと、さらに RG a と RG b の両方を有する別のポリマーの

混合物により形成することもできる。

【0034】

一般に、ポリマーII aは、同一のポリマー種、好ましくはポリアクリレートから形成されている。しかしながら、種々のポリマー種のブレンドも可能である。

【0035】

ポリマーII aとしては、ポリマー（高分子）材料及びオリゴマー材料の両方を、及びまた高分子材料及びオリゴマー材料の混合物を挙げることができる。

【0036】

ポリマーII aのオリゴマーの及び／又はポリマーの基本構造としては、例えば二重及び／又は三重結合も含んでも良い—C—C—結合により、及びまたエーテル、エステル、ウレタン、アミド、イミド、イミダゾール、ケトン、スルフィド、スルホン、アセタール、尿素、炭酸エステル（塩）及びシロキサン結合により、構築された公知のポリマーポリマーを挙げることができる。

【0037】

さらに、オリゴマー又はポリマーの基本構造は、直鎖、分岐、環状或いは樹岐状であっても良い。

【0038】

本発明に従い使用されるポリマーII aは、ポリマー形成させる基に加えて、R G a及び／又はR G bを有するモノマー性構築ブロックの重合、重付加又は重縮合により得ることができ、これにより本発明に従い官能化されたポリマーII aを、ポリマー製造において直接的に形成することができる。

【0039】

本発明に従い使用されるポリマーII aが、官能性ポリマー（官能基を有するポリマー）と、R G a及び／又はR G b及びオリゴマー又はポリマーの基本構造の官能基と反応することができる少なくとも一種の別の基を有する化合物とのポリマー類似反応により得ることもできる。

【0040】

ポリマーの製造において、官能基R G a及び／又はR G bの一個を導入し、その後他のR Gをポリマー類似官能化により導入することも可能である。

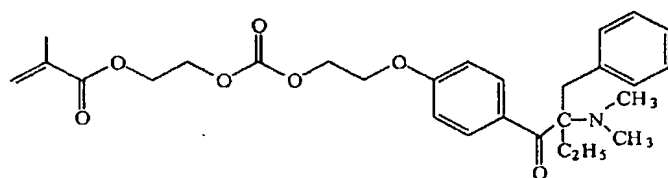


## 【0041】

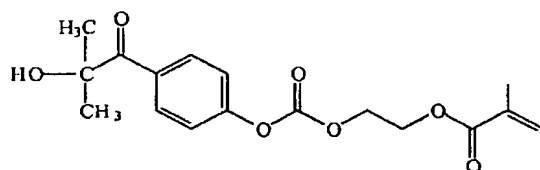
基R G aは、高エネルギー光線照射下、UV光照射下に、活性三重項状態で水を除去することができる構造を有する基（文献に公知のNorrish IIタイプの光開始剤基）である。このような構造は、光化学の技術分野で当該技術者に知られている。さらに、このような構造を有するアクリレート（誘導体）化合物は、以下に列挙されている。これらの化合物の更なる詳細は、US 5 5 5 8 9 1 1に見ることができ、これの中の充分に関連する内容は本出願に参照により盛り込まれている。勿論、本発明に従い、このような構造R G aを有する他のモノマー、オリゴマー又はポリマーを使用することも可能である。

## 【0042】

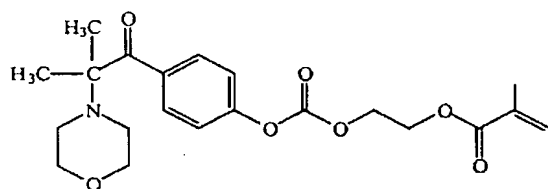
## 【化1】



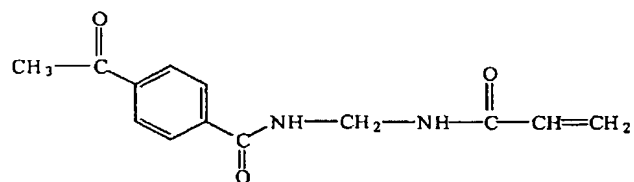
(1)



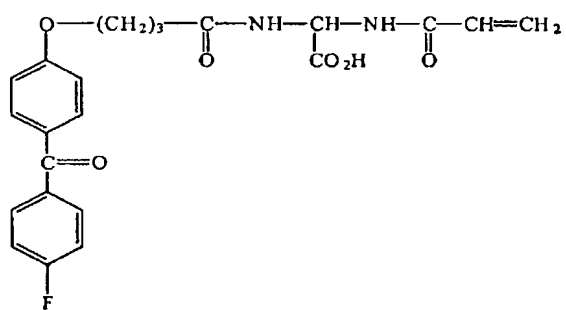
(2)



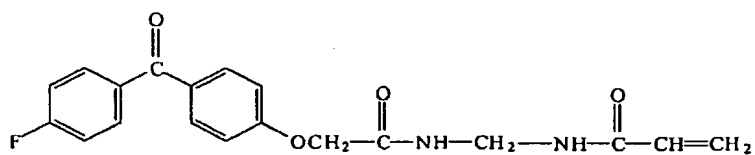
(3)



(4)

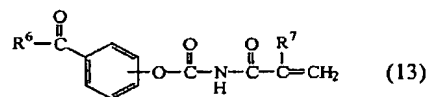
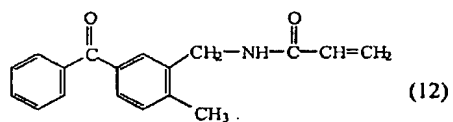
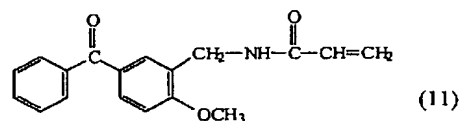
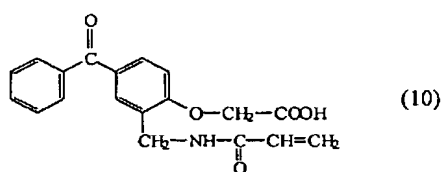
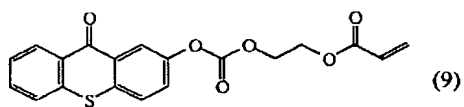
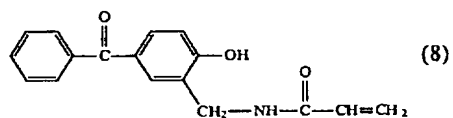
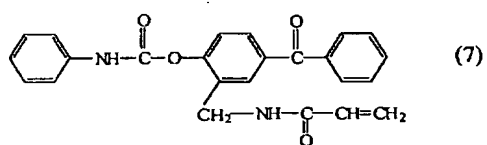


(5)



(6)

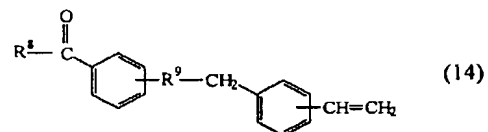
【化2】



式中

$R^6$  は  $-\text{CH}_3$  又は  $-\text{C}_6\text{H}_5$

$R^7$  は  $-\text{H}$  又は  $-\text{CH}_3$



式中

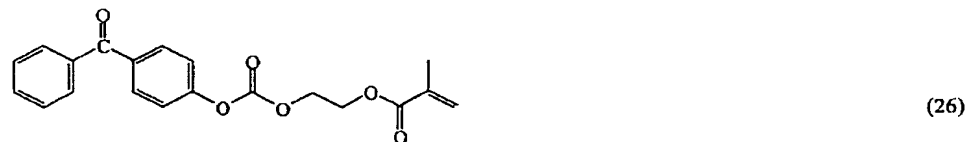
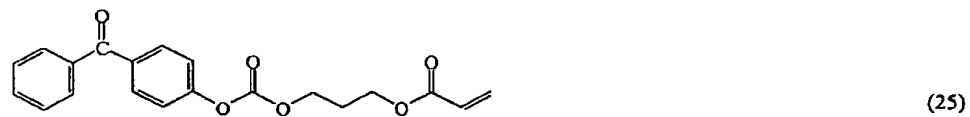
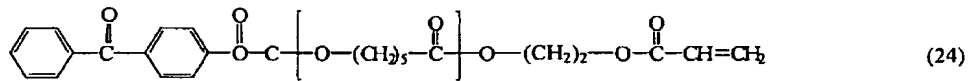
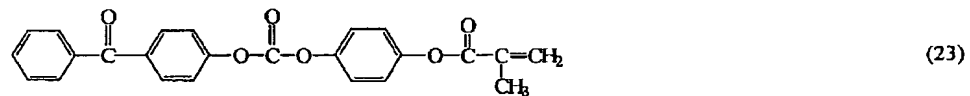
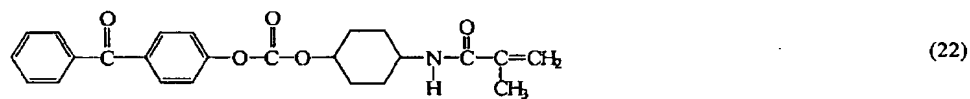
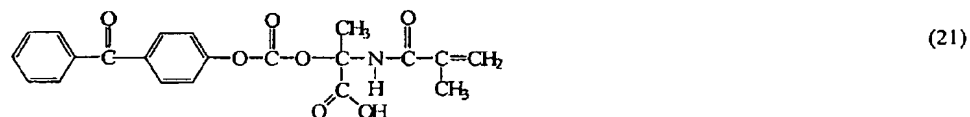
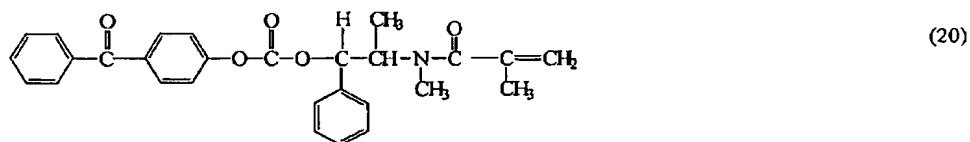
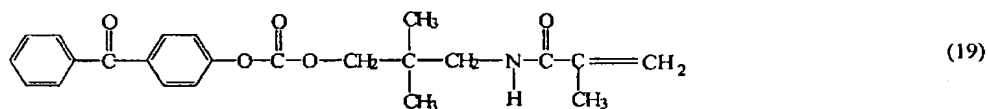
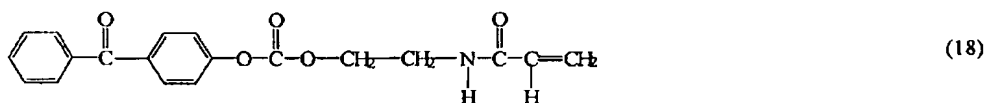
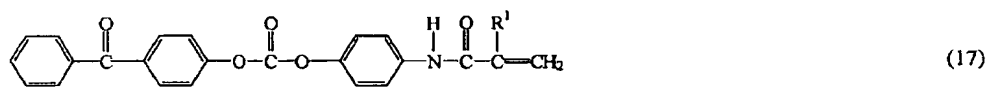
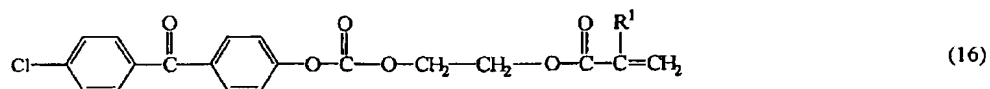
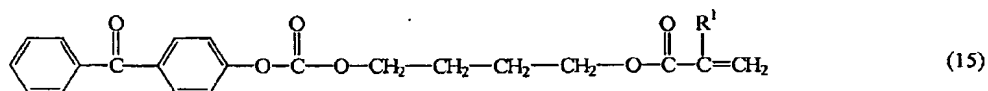
$R^8$  は  $-\text{C}_n\text{C}_{2n+1}$  ( $n = 1$  から  $3$ ) 又は  $-\text{C}_6\text{H}_5$ ,

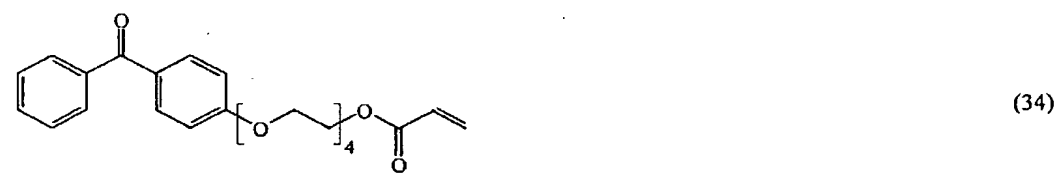
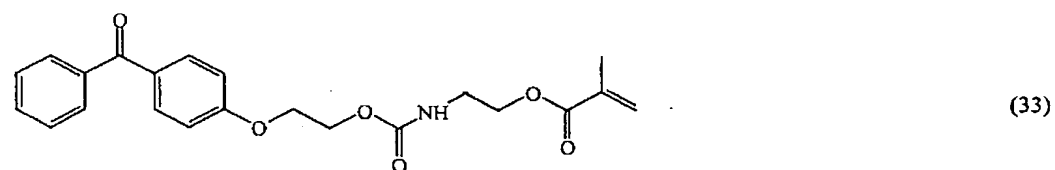
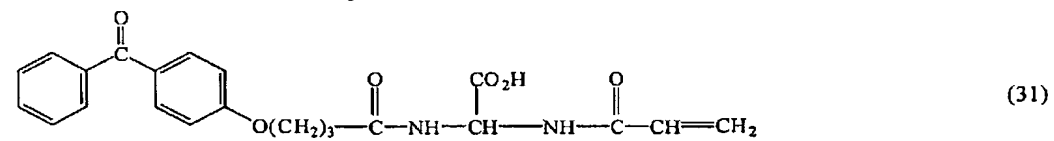
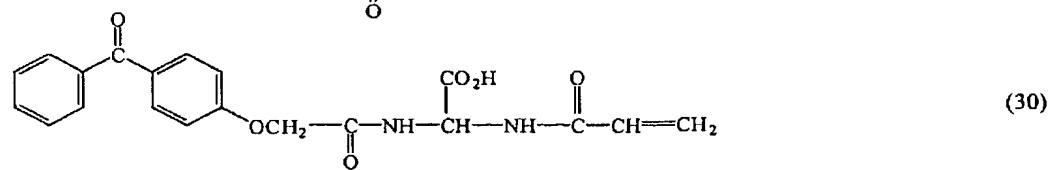
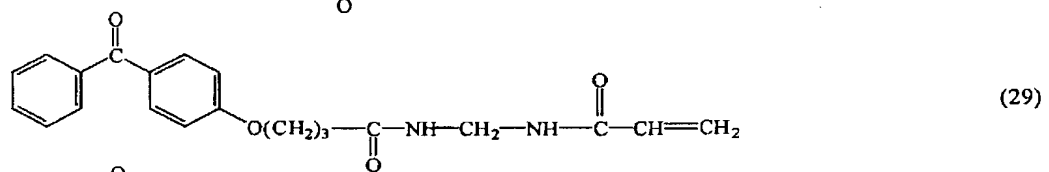
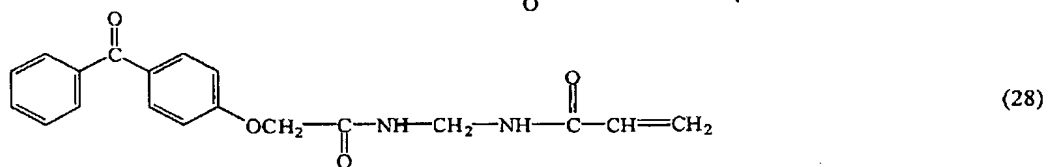
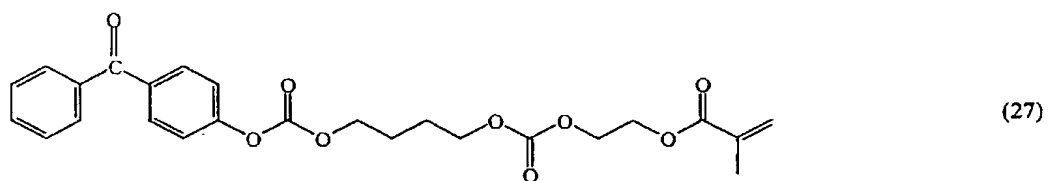
$R^9$  は  $-\text{O}-$ ,  $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ ,  $-\text{N}(\text{R}^{10})-$  又は  $-\text{N}^+(\text{R}^{11})_2-$ ,

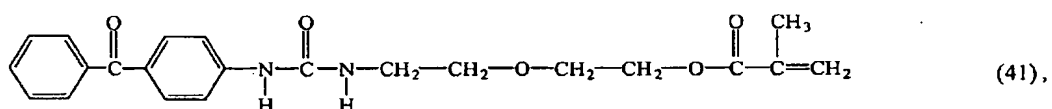
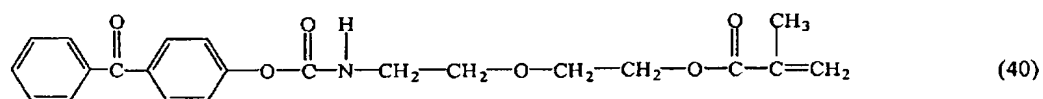
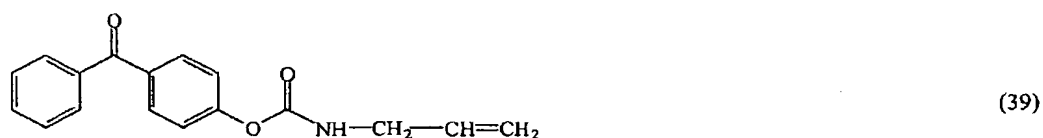
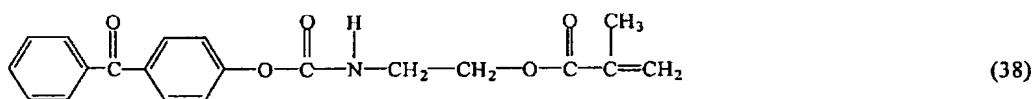
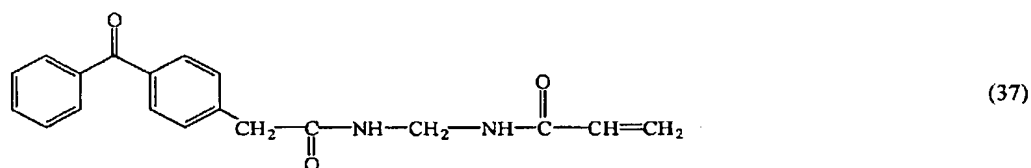
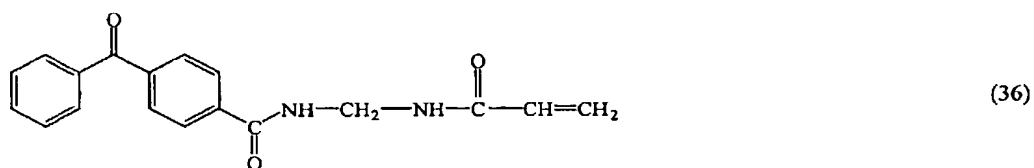
$R^{10}$  は  $-\text{H}$  又は  $-\text{C}_n\text{H}_{2n-1}$  ( $n = 1$  から  $8$ )、及び

$R^{11}$  は  $-\text{C}_n\text{H}_{2n-1}$  ( $n = 1$  から  $4$ )

【化3】







式中  $R^1$  は H 又は  $CH_3$

#### 【0043】

このようなR G a-アクリレートの付随的使用により、例えば別のアクリレートとの共重合により、本発明のR G aで官能化されたアクリレート共重合体を得ることを容易に可能となる。

#### 【0044】

さらに、例えばアミノ基を含むがR G a基を含まない基本ポリマーを、このよ

うなR G aーアクリレートのミハエル(Michael)付加により、容易にR G aで官能化することができる。

#### 【0045】

好ましい基R G aは、ベンゾフェノン基である。特に高いUV反応性は、ベンゾフェノン基がスペーサ基を介してポリマー主鎖に結合したベンゾフェノン誘導体を有するポリアクリレートの場合に達成される。特に好ましいポリアクリレートは、式24～26及び式34のアクリレートの共重合により得ることができる。

#### 【0046】

R G aをポリマーに導入する別の廉価で好ましい方法は、ベンゾフェノン（好ましくは4-ヒドロキシベンゾフェノン）とポリマーのエポキシド基との反応、好ましくは4-ヒドロキシベンゾフェノンのグリシジル（メタ）アクリレートを一部含むポリアクリレートへの付加である。別のすっきりした簡便な方法として、1モルのジイソシアネートと1モルの4-ヒドロキシベンゾフェノンの付加体と、ヒドロキシル基を有するポリマーとの反応である。

#### 【0047】

R G aのポリエステルへの好ましい導入方法としては、ヒドロキシル基、エポキシド基、イソシアネート基及び／又はアミノ基を有するポリマーの、ベンゾフェノンカルボン酸又はベンゾフェノンカルボン酸無水物との重縮合又は反応若しくはエステル化により、これらのベンゾフェノンカルボン酸又はベンゾフェノンカルボン酸無水物を付随的使用に使用することである。

#### 【0048】

基R G bは、活性化Norrish IIの光開始剤基と相互作用可能な基である。当該技術者に公知のこのタイプの特定の相互作用は、水素のNorrish II構造への移動であり、これによりH供与体の場合及び除去Norrish II構造の場合の両方において、フリーラジカルの形成がもたらされる。フリーラジカルの組合せにより、ポリマーの直接架橋を行うことができる。さらに、フリーラジカル重合の開始も可能である。例えば、重合性官能基R G b（例、マレート、フマレート、（メタ）アクリレート、アリル、エポキシド、アルケニル、シクロアルケニル、ビニルエ

ーテル、ビニルエステル、ビニルアリール及びシンナメート基)のフリーラジカル開始重合を、光化学的発生フリーラジカルによって開始することもできる。

【0049】

H供与体としてRGaと相互作用するRGb、即ち二重結合を持たない系が、好ましい。このような系固有の優位性は、不飽和UV系に比べて配合全体への更なる成分に対する反応性が低いため、系の干渉に対して感度は低いことである。勿論、これは不飽和材料の(付随的)使用及びこの場合の最適手順を除外するものではない。H供与基は、光化学分野の当該技術者には知られている。これらは、基本的には、低い結合エネルギーの水素原子を有する基、特に $397\text{ kJ/mol}$ 未満の結合エネルギーの水素原子を含む基である。

【0050】

結合エネルギーの値は、文献に公知であり、"Morrison, Robert Thornton Organic Chemistry"の表: Homolytic Bond Dissociation Energies on the coverに、"Library of Congress Cataloging-in-Publication Data ISBN0-205-08453-2, 1987, Allyn & Bacon 著, Inc. A Division of Simon & Schuster, Newton, Massachusetts, USAに見ることができる。

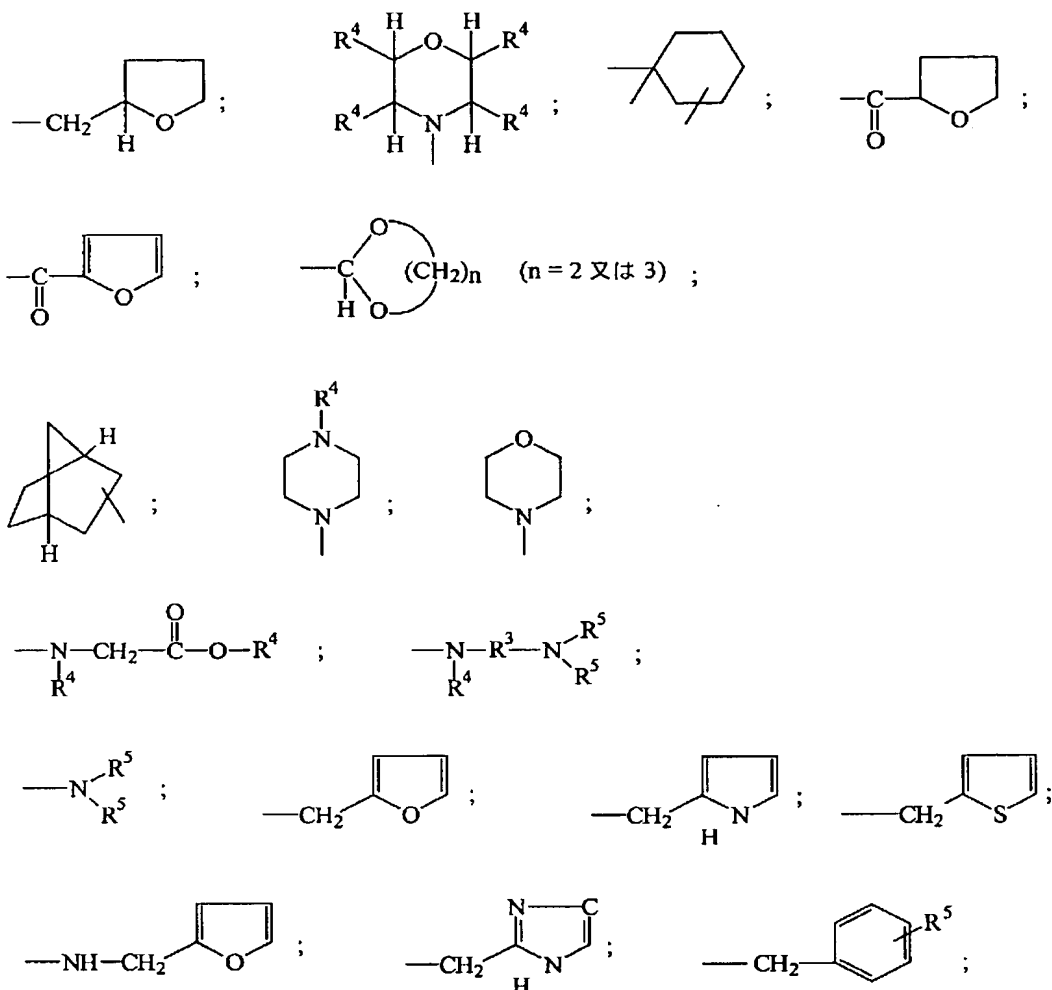
【0051】

例としては、アミン、フルフリル、テトラヒドロフルフリル、イソボルニル、及びイソアルキル化合物、及び下記の構造の基を有する化合物を挙げることができる：

【0052】

【化6】





## 【0053】

上記  $\text{R}^3$  が二価の脂肪族、脂環式、複素環又は芳香族残基を表し、この残基は置換されていても、単結合であっても良く;

上記  $\text{R}^4$  がH、直鎖又は分岐アルキル、例えば炭素原子数1～8個のもの、ハロゲン、置換アリール又はイソアミルフェニルを表し;

上記  $\text{R}^5$  がアルキル、ハロゲン置換アルキル、ハロゲン置換アリール又はイソアミルフェニルを表す。

## 【0054】

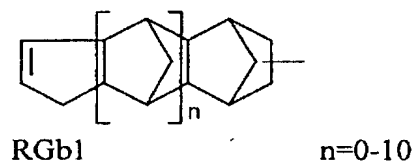
これらの式は単なる例であり、限定するものではない。

## 【0055】

容易に除去可能なH原子として、二重結合に対して $\alpha$ 位のH原子（アリルのH原子）を有するタイプの基が好ましい。R G bとして、特に下記の基が好ましい：

【0056】

【化7】

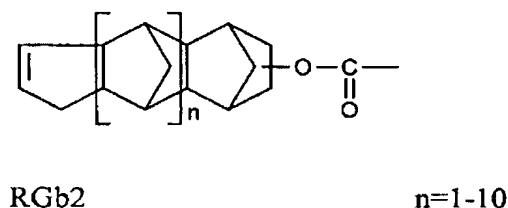


【0057】

このような構造を導入する方法は、例えば（オリゴ）ージヒドロジシクロペンタジエノールのエステルの付随的使用である。

【0058】

【化8】



【0059】

（オリゴ）ージヒドロジシクロペンタジエノールのマレート／フマレートモノエステルが、マレイン酸とDCPDから工業的に容易に得ることができる。

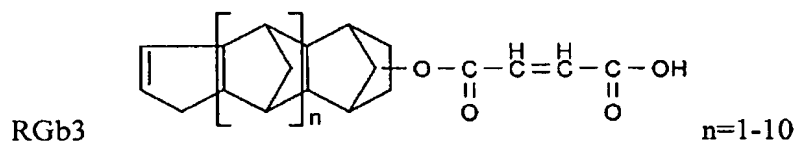
【0060】

これらのモノエステルは、無水マレイン酸（MA）、水及びジシクロペンタジエン（DPCD）からの円滑な反応で、又はDCPDのMAへの直接付加により、得ることができる。またDPCDを直接他の酸及び／又は酸性ポリエステルに付加することも可能である。しかしながら、これらの反応は、通常容易に進まず

、触媒（例、 $\text{BF}_3$  エーテレート）が必要である。

【0061】

【化9】

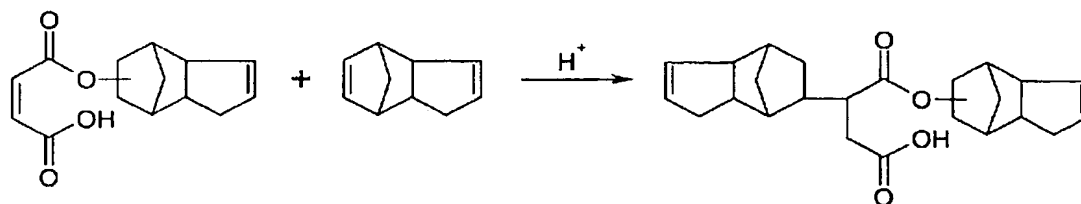


【0062】

さらに、例えばUS-A-252682に知られており、下記の反応式に従う二次反応が、DCPDとMAの反応において従属的程度に起こり得ることが知られている。これらの副生物も同様に、式RGb1の構造を導入するように働く。

【0063】

【化10】

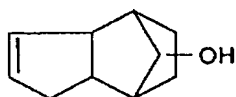


【0064】

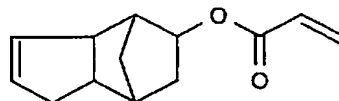
さらに、ジヒドロジシクロペンタジエノール及びジヒドロジシクロペンタジエニルアクリレートは市販されており、そして特に好ましいRGb)構造を導入するために好適である。

【0065】

【化11】



RGb4



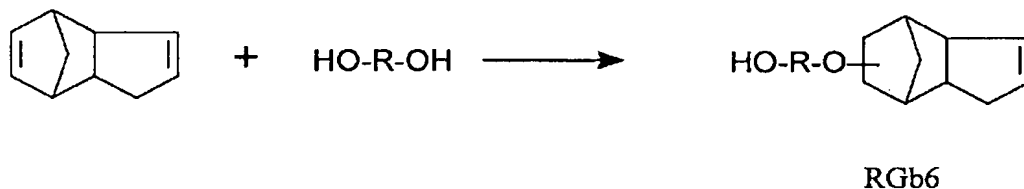
RGb5

## 【0066】

式RGb1の基を導入するためのヒドロキシ官能性化合物は、ジヒドロジシクロペンタジエニルアルコール、好ましくはDCPDとグリコールとの付加体であり、これは下記の反応式に従い酸触媒の存在下に廉価な方法で得ることができる。

## 【0067】

## 【化12】



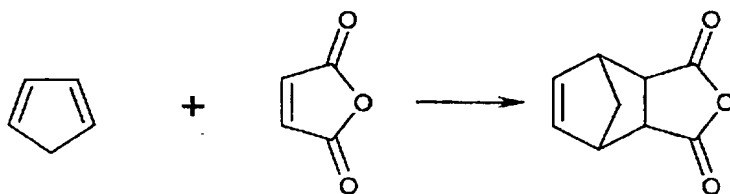
RGb6

## 【0068】

重要な別の基RGbは、エンドメチレンテトラヒドロフタル酸構造であり、これは例えばCPDのマレートへの付加により得ることができる。

## 【0069】

## 【化13】

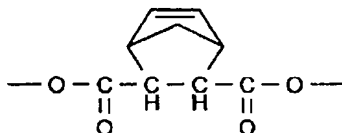


## 【0070】

C P Dの不飽和ポリエステルの上二重結合への付加による、エンドメチレンテトラヒドロフタル酸構造の導入が、特に重要である。

【0071】

【化14】



【0072】

また、エンドメチレンテトラヒドロフタル酸とテトラヒドロフタル酸の構造を、これらの酸とヒドロキシアルキルアミンとのイミドを介して導入する方法が、重要である。これらは例えばDE-A-15700273又はDE-A-17200323に知られている。

【0073】

ポリマーIIaのオリゴマー及び／又はポリマーの基本構造は、例えば二重及び／又は三重結合も含んでも良いC-C結合により、及びまたエーテル、エステル、ウレタン、アミド、イミド、イミダゾール、ケトン、スルフィド、スルホン、アセタール、尿素、炭酸エステル（塩）及びシロキサン結合により、構築された公知のポリマーを挙げることができ、但し、これらは上記で正確に定義された官能化を条件とするものである。

【0074】

ポリエステル、ポリエーテル、ポリウレタン、特にポリアクリレートを用いることが好ましい。

【0075】

本発明の目的のためには、ポリエステルは、飽和及び不飽和ポリエステル樹脂である。

【0076】

ポリエステル樹脂を製造するために、2個以上のカルボキシル基を有する慣用

且つ公知のカルボン酸及び／又はこれらの酸無水物及び／又はこれらのエステル、及び2個以上のOH基を有するヒドロキシル化合物を用いることができる。例えば、重縮合物の分子量を調節するために単官能化合物を付随的に使用できる。

#### 【0077】

好適なカルボン酸成分としては、例えば $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸（例、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸）、飽和脂肪族カルボン酸又はこれらの無水物（例、コハク酸、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸）、天然脂肪酸及び重合天然脂肪酸（例、レイノール酸(lei noleic acid)及びレイノール酸の二量体及びポリマー、ひまし油、リシノール酸）、飽和脂環式カルボン酸又はその無水物（例、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、エンドメチレンテトラヒドロフタル酸、ノルボルネンジカルボン酸）、芳香族カルボン酸又はその無水物（例、フタル酸の各種異性体）、さらにトリカルボン酸及びテトラカルボン酸又はその無水物（例、トリメリット酸、ピロメリット酸）、アリルアルコールで部分エステル化されたポリカルボン酸（例、トリメリット酸モノアリル、ピロメリット酸ジアリル）を挙げることができ、ベンゾフェノンカルボン酸が、これらの共重合体はUV-活性化構造の導入を可能にするので、特に重要である。

#### 【0078】

使用可能なヒドロキシル成分としては、例えばアルコキシ化又は非アルコキシ化された、少なくとも二価の脂肪族及び／又は脂環式アルコール（例、エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブタンジオール異性体、ヘキサジオール、トリメチルプロパン、ペンタエリスリトール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサンジメタノール、ビスフェノールA、水素化ビスフェノールA）、OH-多官能ポリマー（例、ヒドロキシル変性ポリブタジエン又はヒドロキシルを有するポリウレタンプレポリマー、グリセロール、飽和及び不飽和脂肪酸のモノグリセリド及びジグリセリド、特にあまに油又はヒマワリ油のモノグリセリド）を挙げることができる。さらに、不飽和アルコール、例えばアリルアルコールで（部分的に）エーテル化された多官能ヒドロキシル化合物（例、トリメチロールエタンモノアリルエー

テル、トリメチオールエタンジアリルエーテル、トリメチロールプロパンモノアリルエーテル、トリメチロールプロパンジアリルエーテル、ペンタエリスリトールモノアリルエーテル又はペンタエリスリトールジアリルエーテル、2-ブテン-1, 4-ジオール及びアルコキシル化2-ブテン-1, 4-ジオール)も使用可能である。

#### 【0079】

一官能性物質を分子量を調節するために使用する場合、これらは、エタノール、プロパノール、ブタノール、ヘキサノール、デカノール、イソデカノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール又はアリルアルコール等の一官能性アルコールが好ましい。本発明の目的のために、用語ポリエステルはエステル基に加えてアミド及び／又はイミド基を有する重縮合物を包含するものであり、これはアミノ化合物の付随的使用により得ることができる。このように変性されたポリエステルは、例えばDE-A-15700273及びDE-A-17200323に記載されている。エンドメチレンテトラヒドロフタル酸及びテトラヒドロフタル酸の構造を、ここで述べられているようにこれらの酸とヒドロキシアルキルアミンとのイミドを介して導入する場合、これらは本発明の目的のために基RGbである。

#### 【0080】

DCPDはまた、使用される不飽和ポリエステルの二重結合に導入され、本発明の目的のために基RGbを表すエンドメチレンテトラヒドロフタル酸構造を導入することが可能となる。これらのエンドメチレンテトラヒドロフタル酸構造は、例えば式3の物質を介して導入されるポリエステルの内部二重結合上及び／又は末端二重結合に存在する。不飽和ジカルボン酸及び／又は不飽和ジオールからの二重結合が、本発明の目的のために、鎖のRGb基である。RGsの導入は、官能基を有するポリエステル上に、共縮合及び／又はポリマー類似反応により達成することができる。共縮合は、たとえば、トリメチロールプロパンジアリル及びモノアリルエーテル、ペンタエリスリトールジアリル及びモノアリルエーテル、2-ブテン-1, 4-ジオール、アルコキシル化2-ブテン-1, 4-ジオール、アリルアルコール及び式3, 4, 5, 7, 8の化合物の付随的使用すること

である。

#### 【0081】

R G aを導入する好ましい方法は、ベンゾフェノンカルボン酸又はその無水物の共縮合である。さらに、ヒドロキシベンゾフェノンの過剰のジイソシアネートとの反応生成物をヒドロキシ官能性ポリエステルへ付加することが好ましい。

#### 【0082】

基R G bもまた、このようにしてヒドロキシ官能性ポリエステルに導入することができる。このために、異なる反応性のイソシアネート基を有するジイソシアネート、例えばイソホロンジイソシアネート又はトリレン1, 4-ジイソシアネートが、まず化学量論量の半分の、例えばヒドロシアクリレート、ヒドロキシビニルエーテル、ヒドロシアリルエステル、ヒドロシアリルエーテル又は式A G b 4及びA G b 6のヒドロキシ-DCPD化合物と反応することが好ましく、そしてこれらの反応生成物を、その後ヒドロキシ官能性ポリエステルと反応させる。この反応で、異なるタイプのヒドロキシ官能性物質を同時に使用しても良い。

#### 【0083】

本発明に従いR Gで官能化されたポリ(メタ)アクリレートは、本発明に従い使用されるべきポリマーの更なる重要な種類を表しており、これらは別の共重合性化合物を用いて或いは用いずにアクリル酸エステルの共重合により得ることができる。

#### 【0084】

本発明に従い使用されるポリ(メタ)アクリレートは溶剤中で製造することもできる。ポリ(メタ)アクリレートを製造するさらに有利な方法は、大気圧下又は過圧下における攪拌反応器中での無溶剤、ラジカル塊状重合、あるいは形成されるポリマーの融点を超える温度での連続反応器での無溶剤、ラジカル塊状重合である。

#### 【0085】

ポリ(メタ)アクリレート樹脂を製造するための好適な成分としては、例えばアクリル酸及びメタクリル酸と、脂肪族、脂環式、芳香族脂肪族(araliphatic)



及び芳香族の炭素原子数1～40のアルコールとの公知のエステル、例えばメチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、*tert*-ブチル（メタ）アクリレート、アミル（メタ）アクリレート、イソアミル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、ウンデシル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレート、トリデシル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、メチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフリル（メタ）アクリレート、フルフリル（メタ）アクリレート及び3-フェニルアクリル酸のエステル、及びこれらの種々の異性体、例えば、メチルシンナメート、エチルシンナメート、ブチルシンナメート、ベンジルシンナメート、シクロヘキシルシンナメート、イソアミルシンナメート、テトラヒドロフリルシンナメート及びフルフリルシンナメート、アクリルアミド、メタクリルアミド、メチロールアクリルアミド、メチロールメタクリルアミド、アクリル酸、メタクリル酸、3-フェニルアクリル酸、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート（例、エチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ブチレングリコールモノ（メタ）アクリレート及びヘキサンジオールモノ（メタ）アクリレート）、グリコールエーテル（メタ）アクリレート（例、メトキシエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、エトキシエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ブトキシエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、フェノキシエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、グリシジルアクリレート及びグリシジルメタクリレート）、及びアミノ（メタ）アクリレート（例、2-アミノエチル（メタ）アクリレート）を挙げることができる。

#### 【0086】

さらに使用可能な成分としては、フリーラジカル性共重合可能モノマー、例えばスチレン、1-メチルスチレン、4-*tert*-ブチルスチレン、2-クロロスチレン、炭素原子数2～20個の脂肪酸のビニルエステル（例、酢酸ビニル及びプロピオン酸ビニル）、炭素原子数2～20個のアルカノールのビニルエーテ

ル（例、ビニルイソシアネートブチルエーテル）、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ビニルアルキルケトン、ジエン（例、ブタジエン及びイソプレン）、及びマレイン酸及びクロトン酸のエステルを挙げることができる。さらに好適なモノマーは、環状ビニル化合物（例、ビニルピリジン、2-メチル-1-ビニルイミダゾール、1-ビニルイミダゾール、5-ビニルピロリドン及びN-ビニルピロリドン）である。アリル性不飽和モノマー（例、アリルアルコール、アリルアルキルエステル、モノアリルフタレート及びアリルフタレート）の使用も可能である。アクロレイン及びメタクロレイン及び重合性イソシアネートも好適である。

#### 【0087】

R G s は、ポリ（メタ）アクリレートの製造時に共重合により或いは続くポリマー類似反応により導入することができる。R G b を有する容易に重合可能な化合物としては、例えばジヒドロシクロペンタジエニル（メタ）アクリレート、ジヒドロシクロペンタジエニルエタクリレート及びジヒドロシクロペンタジエニルシンナメートを挙げることができる。ポリマー類似反応が可能な別の基を有する化合物としては、例えば共重合可能エポキシド化合物、例えばグリシジル（メタ）アクリレート又はヒドロキシル（メタ）アクリレートを挙げることができる。この方法で導入されるヒドロキシル及び／又はエポキシド基は、ポリマーのポリマー類似官能化反応のためのアンカー基である。エポキシド基は、例えば（メタ）アクリル酸との反応によりアクリル性二重結合を導入するために、及び／又はジエタノールアミンジビニルエーテル等のアミノビニルエーテル化合物との反応によりビニルエーテル基（R G b）を導入するために、又はヒドロキシベンゾフェノン及び／又はアミノベンゾフェノンとの反応によりベンゾフェノン基（R G a）を導入するために、好適である。

#### 【0088】

本発明に従いR G で官能化されたポリウレタンは、本発明に従い使用されるべきポリマーの更なる重要な種類を表しており、これらは、通常、多官能、一般に2官能のイソシアネートとポリヒドロキシ化合物及び／又はポリアミノ化合物から、当業者に公知の方法で得ることができる。ここでも、R G a 及び／又はR G b はを、ポリウレタン形成中に直接或いは続いて導入し、官能性ポリウレタンと

することが可能である。ここでの化学反応は、前述に記載のポリマーと本質的に同じものである。R G a 基が、官能性ベンゾフェノン化合物の付随的使用により導入され、そしてR G b 基は、式R G b 4 及びR G b 6 のヒドロキシ-DCPD 化合物を介して導入することが好ましい。

#### 【0089】

さらに、使用することができる基本的なポリウレタン構造に関する詳細は、ポリマーII b として使用することができるポリウレタンの対応の記載に見ることができる。

#### 【0090】

本発明に従い使用されるポリマーII a の製造は、一般的に公知の規則に従い行うことができ、ポリマー分野の技術者に公知である。例えば、所望の分子量を、調節する若しくは単官能の出発材料の付随的使用により設定すること、或いは所望のガラス転移温度を、硬質／軟質成分の均衡をとることにより設定することなど。

#### 【0091】

本発明に従い使用されるポリマーII a (特に上述のように、エポキシ又はヒドロキシ官能化ポリエステル、ポリウレタン又はポリアクリレート) にR G a を導入するために特に好適である化合物としては：

2-、3-及び4-ヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-5-メチルヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクチルオキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-ドデシルオキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-5-クロロヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-4'-メチルベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-4'-クロロベンゾフェノン、4-ヒドロキシ-3-メチルベンゾフェノン、4-ヒドロキシ-4'-メトキシベンゾフェノン、4-ヒドロキシ-4'-クロロベンゾフェノン、4-ヒドロキシ-4'-フルオロベンゾフェノン、4-ヒドロキシ-4'-シアノベンゾフェノン、4-ヒドロキシ-2', 4'-ジメトキシベンゾフェノン、2, 2'-、4, 4'-及び2, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、4-tert-ブチル-2, 4'-ジヒドロキシベ

ンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、2, 4, 4'-、2, 3, 4-及び2, 4, 6-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 4, 4'-、2, 3, 4, 4'-及び2, 3', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2-, 3-及び4-アミノベンゾフェノン、2-アミノ-4-メチルベンゾフェノン、2-アミノ-6-メチルベンゾフェノン、2-アミノ-4'-メチルベンゾフェノン、2-アミノ-4'-クロロ-5-フルオロベンゾフェノン、2-アミノ-5-クロロベンゾフェノン、2-アミノ-5-ブロモベンゾフェノン、2-アミノ-5-メチルベンゾフェノン、2-アミノ-N-エチルベンゾフェノン、2-アミノ-2', 5'-ジメチルベンゾフェノン、4-アミノ-2-クロロベンゾフェノン、4-アミノ-4'-メトキシベンゾフェノン、3, 4-, 4, 4'-及び3, 3'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ビス(メチルアミノ)ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラアミノベンゾフェノン、2-, 3-及び4-ベンゾイル安息香酸、2-ベンゾイル-3'-メチル安息香酸、2-ベンゾイル-4'-エチル安息香酸、2-ベンゾイル-3, 6-ジメチル安息香酸、2-ベンゾイル-2', 6'-ジメチル安息香酸、2-ベンゾイル-3', 4'-ジメチル安息香酸、2-ベンゾイル-2', 4', 6'-ジメチル安息香酸、2-ベンゾイル-p-ヒドロキシ安息香酸、2-ベンゾイル-4'-メチル-3'-クロロ安息香酸、2-ベンゾイル-6-クロロ安息香酸、4-ベンゾイル-4'-イソプロピル安息香酸、4-ベンゾイル-4'-クロロ安息香酸、4-ベンゾイル-4'-(2-カルボキシプロピル)安息香酸、2, 4-, 3, 4-及び4, 4'-ベンゾフェノンジカルボン酸、2', 3, 4-, 3, 3', 4-及び3, 4, 4'-ベンゾフェノントリカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸及び二無水物、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホベンゾフェノン、4-(4-カルボキシフェノキシ)ベンゾフェノン、4-(3, 4-ビス(カルボキシ)フェニルオキシ)ベンゾフェノン及び対応無水物、4'-(4-カルボキシフェニルオキシ)ベンゾフェノン-4-カルボン酸、4'-(4-カルボキシフェニルオキシ)ベンゾフェノン-3, 4-ジカルボン酸

及び対応無水物、4' - (3, 4-ビス(カルボキシ)フェニルオキシ)ベンゾフェノン-2, 4-及び3, 4-ジカルボン酸及び対応無水物、4 - (4-シアノベンゾイル)チオフェノール、4 - (2-ヒドロキシエトキシ)フェニル2-ヒドロキシ-2-プロピルケトン、4 - (2-アミノエトキシ)フェニル2-ヒドロキシ-2-プロピルケトン、4 - (2-ヒドロキシカルボニルメトキシ)フェニル2-ヒドロキシ-2-プロピルケトン、4 - (2-イソシアナトエトキシ)フェニル2-ヒドロキシ-2-プロピルケトン、4 - (2-イソシアナトメトキシ)フェニル2-ヒドロキシ-2-プロピルケトン、2 - ([2] 6-イソシアナトヘキシルアミノカルボニルオキシ)エトキシチオキサントン、及びフェニルグリオキシル酸；を挙げることができる。

#### 【0092】

さらに、「ポリマーII b」について、以下で議論する重合体及び共重合体も、反応性基RG、特にRG a及び／又はRG bを備えている限り、ポリマーII aとして使用することができる。ここでは、反応性基RGを備えたハロゲン含有オレフィン化合物(基4 f)の重合体及び共重合体を特に挙げることができる。

#### 【0093】

本発明に従い使用されるポリマーII aの架橋は、高エネルギー放射線、特にUV光の照射により行うことが好ましい。ほとんどの場合、光開始剤の添加は必要としない、即ち材料は自己架橋性があり、特に空気による阻害も小さく有利である。しかしながら、更なる市販の光開始剤を使用することを除外するものではない。さらにまた、多くのポリマーII aは熱架橋も可能である。特に高温架橋性が、DCPD基をさらに有する不飽和系の場合において、過酸化物及び／又はベンゾピナコール類のC-C不安定物質の存在下に得ることができる。これらの系の中には、過酸化物の非存在下に熱硬化することができるものもある。特に急速な架橋は、例えば熱とUV光の組合せ使用(例、IR源とUV源の組合せ)により達成される。

#### 【0094】

ポリマーIII bとして、熱可塑性プラスチック及びイオン伝導性ポリマーが使用される。特に、下記の1) 単独重合体、共重合体又はブロック共重合体(ポリ

マーII b 1) を挙げることができる：

1) 単独重合体、共重合体又はブロック共重合体（ポリマーII b 1）：

これらは、

b 1) ポリマーII b 1 に対して5～100質量%の、

a) カルボン酸又はスルホン酸又はこれらの誘導体或いはこれらの2種以上の混合物と反応することができる少なくとも1種の化合物（a）、と

b) 上記化合物（a）1モルに対して少なくとも1モルの、フリーラジカル重合性官能基を有するカルボン酸又はスルホン酸（b）、又はこれらの誘導体或いはこれらの2種以上の混合物、

との縮合生成物

及び

b 2) ポリマーII b 1 に対して0～95質量%の、少なくとも5000の平均分子量（数平均）を有し、そして主鎖または側鎖にポリエーテル部分を有する別の化合物（c）

の重合により得られる。

#### 【0095】

ポリマーII b 1 は、

b 1) ポリマーII b 1 に対して5～100質量%の、

a) 主鎖に炭素及び酸素原子を含む多価アルコールと

b) 上記多価アルコール1モルに対して少なくとも1モルの $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸

との縮合生成物、

及び

b 2) ポリマーII b 1 に対して0～95質量%の、少なくとも5000の平均分子量（数平均）を有し、そして主鎖または側鎖にポリエーテル部分を有する別の化合物（c）

の重合により得られるものであることが好ましい。

#### 【0096】

カルボン酸又はスルホン酸（b）又はこれらの誘導体或いはこれらの2種以上

の混合物と反応することができる少なくとも1種の化合物(a)として、基本的には、この基準に合いそして反応性基RGを持たない全ての化合物を用いることが可能である。

【0097】

化合物(a)は、好ましくは、主鎖に炭素原子のみ有する一価又は多価アルコール；主鎖に少なくとも2個の炭素原子及び酸素、リン及び窒素から選択される1原子を有する一価又は多価アルコール；珪素含有化合物；少なくとも1個の第1級アミノ基を有するアミン；少なくとも1個の第2級アミノ基を有するアミン；アミノアルコール；一価又は多価チオール；少なくとも1個のチオール基及び少なくとも1個のヒドロキシル基を含む化合物；及びこれらの2種以上の混合物から選択されるものである。

【0098】

これらの中で、カルボン酸又はスルホン酸と反応することができる2個以上の官能基を有する化合物が好ましい。

【0099】

官能基としてアミノ基を含む化合物(a)を使用した場合、第2級アミノ基を有するものが好ましく、これにより縮合後、有利のNH基が無いか、あっても極僅かでしか、本発明の組成物中に存在しない。

【0100】

好ましい化合物(a)の具体例としては：

主鎖に炭素原子のみ有し、且つ1～20個、好ましくは2～20個、特に2～10個のアルコール性OHを有する一価又は多価アルコール、特に二価、三価及び四価アルコール（好ましくは炭素原子数2～20個有する）、例えば、エチレングリコール、1，2-又は1，3-プロパンジオール、1，2-又は1，3-ブタンジオール、1，4-ブテンジオール又は1，4-ブチンジオール、1，6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、1，2-ドデカンジオール、グリセロール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール又は糖アルコール、ヒドロキノン、ノボラック、ビスフェノールAを挙げることができ、また前記定義したように、一価アルコール（例、メタノール、エタノール、プロパノール

、*n*-、*sec*-又は*tert*-ブタノール等)を使用することもでき;ポリヒドロキシオレフィン、好ましくは2個の末端ヒドロキシル基を有するもの(例、 $\alpha$ 、 $\omega$ -ジヒドロキシブタジエンを使用することもできるもの;

公知の、例えばUllmann's Encyclopedia der technischen Chemie, 第4版, 19巻, 62-65頁に記載され、例えば二価アルコールと多塩基酸、好ましくは二塩基酸、ポリカルボン酸との反応により得られるポリエステルポリオール;

少なくとも2個の炭素原子及び少なくとも1個の酸素原子を主鎖に含む一価又は多価アルコール、好ましくはアルキレンエポキシド(例、イソブチレンオキシド、プロピレンオキシド、エチレンオキシド、1, 2-エポキシブタン、1, 2-エポキシペンタン、1, 2-エポキシヘキサン、テトラヒドロフラン、スチレンオキシド)の重合生成物等のポリエーテルアルコール、及び末端基が変性されたポリエーテルアルコール(例、NH<sub>2</sub>末端基で変性したポリエーテルアルコール)も使用することができ;これらのアルコールは100~5000、好ましくは200~1000、特に300~800の分子量(数平均)を有することが好ましく;このような化合物はそれ自体公知であり、例えば商品名Plurion<sup>®</sup>又はPluronic<sup>®</sup>(BASFアクチエンゲゼルシャフト製)で入手可能であるもの;

炭素原子の一部又は全て珪素で置換された、上記で定義されたアルコール、特に、EP-B 581 296及びEP-A 525 728に記載されているような、ポリシロキサン又はアルキレンオキシド-シロキサン共重合体又はポリエーテルアルコールとポリシロキサンの混合物を使用することができ;これらのアルコール分子量に関しては、上記記載の内容を同様に適用されるもの;

酸素原子の一部又は全て硫黄原子で置換された、上記で定義されたアルコール、特にポリエーテルアルコールで;これらのアルコール分子量に関しては、上記記載の内容を同様に適用されるもの;

主鎖において少なくとも2個の炭素原子及び少なくとも1個のリン原子若しくは少なくとも1個の窒素原子を含む一価又は多価アルコール、例えばジエタノールアミン、トリエタノールアミン;

式HO-(CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub>-COOH[但し、*z*が1~20である]で表される化合物から誘導されるラクトン、例えば $\epsilon$ -カプロラクトン、 $\beta$ -プロピオラクト



ン、 $\gamma$ -ブチロラクトン又はメチル- $\epsilon$ -カプロラクトン；

珪素含有化合物、例えばジクロロシラン又はトリクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、ジフェニルジクロロシラン、ジメチルビニルクロロシラン；

シラノール、例えばトリメチルシラノール；

少なくとも1個の第1級及び／又は第2級アミノ基を有するアミン、例えばブチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、テトラエチレンペンタアミン、ペンタエチレンヘキサアミン、アニリン、フェニレンジアミン；

ポリエーテルジアミン、例えば4, 7-ジオキシデカン-1, 10-ジアミン、4, 11-ジオキシテトラデカン-1, 14-ジアミン；

一価又は多価チオール、例えば脂肪族チオール（例、メタンチオール、エタンチオール、シクロヘキサチオール、ドデカンチオール）、芳香族チオール（例、チオフェノール、4-クロロチオフェノール、2-メルカプトアニリン）；

少なくとも1個のチオール基及び少なくとも1個のヒドロキシル基を含む化合物、例えば4-ヒドロキシチオフェノール、及び上記多価アルコールのモノチオ誘導体；

アミノアルコール、例えばエタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-エチルエタノールアミン、N-ブチルエタノールアミン、2-アミノ-1-プロパノール、2-アミノ-1-フェニルエタノール；

2個を超える脂肪族結合ヒドロキシル基を有するモノアミノ又はポリアミノポリオール、トリス（ヒドロキシメチル）メチルアミン、グリカミン(glucamine)、N, N'-ビス（2-ヒドロキシエチル）エチレンジアミン、及びこれらの混合物；

を挙げることができる。

#### 【0101】

2種以上の上述の化合物（a）の混合物を使用することもできる。

#### 【0102】

上述の化合物（a）は、本発明に従い、少なくとも1個のフリーラジカル重合性官能基を有するカルボン酸又はスルホン酸、或いはこれらの2種以上の混合物

と縮合化され、その際、化合物（a）の縮合可能な遊離基の1個、好ましくは全てが化合物（b）と縮合化される。

### 【0103】

本発明の目的のために使用されるカルボン酸又はスルホン酸（b）として、基本的に少なくとも1個のフリーラジカル重合性官能基を有するカルボン酸又はスルホン酸、及びその誘導体であればどのようなものも使用できる。ここで使用される用語「誘導体」は、酸基において変性された、カルボン酸又はスルホン酸から誘導される化合物（例えばエステル、酸ハライド又は酸無水物）、及びカルボン酸又はスルホン酸基の炭素骨格において変性されたカルボン酸又はスルホン酸（例、ハロカルボン酸又はハロスルホン酸）から誘導される化合物、の両方の化合物を意味する。

### 【0104】

化合物（b）の特に好ましい例としては、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸又は $\beta$ 、 $\gamma$ -不飽和カルボン酸又はその誘導体を挙げることができる。

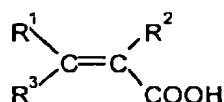
### 【0105】

特に好適な $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸としては、下記のことを挙げることもできる：

下式で表されるもの：

### 【0106】

### 【化15】



### 【0107】

上式において、 $R^1$ 、 $R^2$  及び  $R^3$  が、水素又は  $C_1 \sim C_4$  アルキルを表す。これらの中でアクリル酸及びメタクリル酸が好ましく；桂皮酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸又は  $p$ -ビニル安息香酸及びこれらの誘導体、例えば無水マレイ

ン酸及び無水イタコン酸等の無水物も有用である；

ハライド、特にクロリド、例えば塩化アクリロイル又は塩化メタクリロイル；  
エステル、例えばアルキル基の炭素原子数が20個までの（シクロ）アルキル（  
メタ）アクリレート（例、メチルー、エチルー、プロピルー、ブチルー、ヘキシ  
ルー、2-エチルヘキシルー、ステアリルー、ラウリルー、シクロヘキシルー、  
ベンジルー、トリフルオロメチルー、ヘキサフルオロプロピルー又はテトラフル  
オロプロピルー（メタ）アクリレート；ポリプロピレングリコールモノ（メタ）  
アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、多価アルコ  
ールのポリ（メタ）アクリレート、例えばグリセロールジ（メタ）アクリレート  
、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールジ  
又はトリ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールビス（（モノ）-2-ア  
クリロキシエチル）カーボネート、フリーラジカル性重合可能基を有するアルコ  
ールのポリ（メタ）アクリレート（例、（メタ）アクリル酸とビニル及び／又は  
アリルアルコールとのエステル）}；

他の脂肪族又は芳香族カルボン酸のビニルエステル、例えば酢酸ビニル、プロ  
ピオン酸ビニル、ブタン酸ビニル、ヘキサン酸ビニル、オクタン酸ビニル、デカ  
ン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、パルミチン酸ビニル、クロトン酸ビニル、ア  
ジピン酸ジビニル、セバシン酸ジビニル、2-エチルヘキサン酸2-ビニル、三  
フッ化酢酸ビニル；

他の脂肪族又は芳香族カルボン酸アリルエステル、例えば酢酸アリル、プロピ  
オン酸アリル、ブタン酸アリル、ヘキサン酸アリル、オクタン酸アリル、デカン  
酸アリル、ステアリン酸アリル、パルミチン酸アリル、クロトン酸アリル、サリ  
チル酸アリル、乳酸アリル、シュウ酸ジアリル、コハク酸ジアリル、グルタル酸  
ジアリル、アジピン酸ジアリル、ピメリン酸ジアリル、桂皮酸ジアリル、マレイ  
ン酸ジアリル、フタル酸ジアリル、イソフタル酸ジアリル、ベンゼン-1, 3,  
5-トリカルボン酸トリアリル、フッ化酢酸アリル、過フッ化ブタン酸アリル、  
過フッ化オクタン酸アリル；

$\beta$ ,  $\gamma$ -不飽和カルボン酸及びその誘導体、例えばビニル酢酸、2-メチルビ  
ニル酢酸、イソブチル3-ブテノエート、アリル3-ブテノエート、アリル2-

ヒドロキシ-3-ブテノエート、ジケテン。

【0108】

特に好適なスルホン酸としては、例えばビニルスルホン酸、アリルスルホン酸及びメタリルスルホン酸、及びこれらのエステル及びハライド、ベンゼンスルホン酸ビニル、4-ビニルベンゼンスルホン酸アミドを挙げることができる。

【0109】

上述の二種以上のカルボン酸及び／又はスルホン酸の混合物を使用することも可能である。

【0110】

ポリマーII b 1は、ポリマーII b 1に対して5～100質量%、好ましくは30～70質量%の上述の縮合生成物と、ポリマーII b 1に対して0～95質量%、好ましくは30～70質量%の化合物(c)との反応により得ることができる。

【0111】

2) 重合体、共重合体又はブロック共重合体II b 2 (ポリマーII b 2) :

これらは、

b 1) ポリマーII b 2に対して5～75質量%の重合性化合物(d)、好ましくは上述のカルボン酸又はスルホン酸(b)又はその誘導体或いはこれらの二種以上の混合物とは異なるフリーラジカル重合が可能な不飽和化合物、及び

b 2) ポリマーII b 2に対して25～95質量%の、少なくとも5000の平均分子量(数平均)を有し、そして主鎖または側鎖にポリエーテル部分を有する別の化合物(c)

の重合により得ることができる。

【0112】

フリーラジカル重合が可能で、ポリマーII b 2の製造に使用することができる化合物(d)の特に好ましい例としては:

オレフィン系炭化水素、例えばエチレン、プロピレン、ブチレン、イソブテン、ヘキセン又はより高級な類似物及びビニルシクロヘキサン;

(メタ)アクリレート;

ハロゲン含有オレフィン化合物、例えばフッ化ビニリデン、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、塩化ビニル、ヘキサフルオロプロパン、トリフルオロプロパン、1, 2-ジクロロエタン、1, 2-ジフルオロエチレン及びテトラフルオロエチレン；

ビニルアルコール、酢酸ビニル、N-ビニルピロリドン、N-ビニルイミダゾール、ビニルホルムアミド；

チッ化塩化磷、例えばチッ化二塩化リン(phosphonitric dichloride)、ヘキサクロロ（トリホスファゼン）(hexachloro(triphosphazene))、及びさらに部分的又は完全にアルコキシ、フェノキシ、アミノ及びフルオロアルコキシ基で置換されたこれらの誘導体、即ち重合してホスファゼンを形成することができる化合物；

芳香族、オレフィン性化合物、例えばスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン；

ビニルエーテル、例えばメチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、ヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、デシルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、トリフルオロメチルビニルエーテル、ヘキサフルオロプロピルビニルエーテル又はテトラフルオロプロピルビニルエーテル；

を挙げることができる。

#### 【0113】

上述の化合物（d）の混合物を使用することも勿論可能である。その後、混合物は、製造方法にもよるが、無秩序に分布した、或いはブロックに配列した（ブロック共重合体）モノマーを有する共重合体を形成する。

#### 【0114】

これらの化合物（d）は、前述の縮合生成物のように、当該技術者に公知の慣用法で重合され、好ましくはフリーラジカル機構により重合され；得られる分子量については、化合物（c）について以下に述べることが適用される。

#### 【0115】

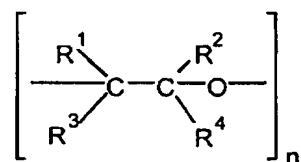
使用できる化合物(c)の第1に主要な化合物は、少なくとも5000、好ましくは5000~20000000、特に100000~60000000の平均分子量(数平均)を有するものである。これらはリチウムカチオンと溶媒和でき、バインダとして機能するものである。

【0116】

好適な化合物(c)は、例えばポリエーテル、及び化合物(c)の全質量に対して少なくとも30質量%の下記の構造単位を含む共重合体である：

【0117】

【化16】



【0118】

上式において、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 及び $\text{R}^4$ が、アリール基、アルキル基、好ましくはメチル基、又は水素を表し、同一でも異なっても良く、そして酸素、窒素、硫黄又は珪素などのヘテロ原子を含んでも良い。

【0119】

このような化合物は、例えばM. B. Armand et al., Fast Ion Transport in Solids, Elsevier, New York, 1979, 131-136頁、又はFR-A7832976に記載されている。

【0120】

化合物(c)はまたこのような化合物の混合物でも良い。

【0121】

ポリマーIIb2は、ポリマーIIb2に対して5~75質量%、好ましくは30~70質量%の化合物(d)、及びポリマーIIb2に対して25~95質量%、特に30~70質量%の化合物(c)の反応により得ることができる。

【0122】

3) ポリカーボネート、例えばポリプロピレンカーボネート、ポリブタジエンカーボネート、ポリビニルデンカーボネート。

【0123】

4) 単独重合体、共重合体及びブロック共重合体、

これらは、

a) オレフィン性炭化水素、例えばエチレン、プロピレン、ブチレン、イソブテン、プロペン、ヘキセン又はより高級な類似物、ブタジエン、シクロペンテン、シクロヘキセン、ノルボルネン、ビニルシクロヘキサン、1, 3-ペンタジエン、1, 3-, 1, 4-及び1, 5-ヘキサジエン、イソプレン、ビニルノルボルネン；

b) 芳香族炭化水素、例えばスチレン及びメチルスチレン；

c) アクリル酸又はメタクリル酸エステル、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ヘキシル、オクチル、デシル、ドデシル、2-エチルヘキシル、シクロヘキシル、ベンジル、トリフルオロメチル、ヘキサフルオロプロピル又はテトラフルオロプロピル-アクリレート又はメタクリレート；

d) アクリロニトリル、メタクリロニトリル、N-メチルピロリドン、N-ビニルイミダゾール、酢酸ビニル；

e) ビニルエーテル、例えばメチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、ヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、デシルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、トリフルオロメチルビニルエーテル、ヘキサフルオロプロピルビニルエーテル又はテトラフルオロプロピルビニルエーテル；

f) フッ化ビニリデン、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、塩化ビニル、ヘキサフルオロプロペン、トリフルオロプロペン、1, 2-ジクロロエチレン、1, 2-ジフルオロエチレン及びテトラフルオロエチレン等のハロゲン含有オレフィン性化合物の重合体又は共重合体；好ましくは塩化ビニル、アクリロニトリル、フ

フッ化ビニリデンの重合体又は共重合体；塩化ビニルと塩化ビニリデンの共重合体、塩化ビニルとアクリロニトリルの共重合体、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンの共重合体、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンの共重合体；フッ化ビニリデン及びヘキサフルオロプロピレンと、フッ化ビニル、テトラフルオロエチレン及びトリフルオロエチレンの一員との三元共重合体；特にフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンの共重合体；更に好ましくは75～92質量%のフッ化ビニリデンと8～25質量%のヘキサフルオロプロピレンの共重合体；

g) 2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、ビニレンカーボネートから形成される。

【0124】

上記のポリマーの製造において、メルカプタン等の調節剤を、必要により及び／又は所望により使用することができる。

【0125】

5) ポリウレタン、例えば

a) 炭素原子数6～30個の有機ジイソシアネート、例えば脂肪族非環状ジイソシアネート（例、ヘキサメチレン1, 5-ジイソシアネート及びヘキサメチレン1, 6-ジイソシアネート）、脂環式ジイソシアネート（例、シクロヘキシレン1, 4-ジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート及びイソホロンジイソシアネート）、芳香族ジイソシアネート（例、トリレン2, 4-ジイソシアネート、トリレン2, 6-ジイソシアネート、m-テトラメチルキシレンジイソシアネート、p-テトラメチルキシレンジイソシアネート、テトラヒドロナフチレン1, 5-ジイソシアネート及びジフェニレンメタン4, 4'-ジイソシアネート）又はこれらの化合物の混合物；

を

b) 多価アルコール、例えばポリエステルオール、ポリエーテルオール及びジオール；

と反応させることにより得られるもの。

【0126】



ポリエステルオールは、複数の末端OH基、好ましくは二又は三個の、特に二個の末端OH基を有する主として直鎖であるポリマーを使用することが有利である。ポリエステルオールの酸価は、10未満、好ましくは3未満である。ポリエステルオールは、炭素原子数4～15個、好ましくは4～6個の脂肪族又は芳香族ジカルボン酸を、グリコール、好ましくは炭素原子数2～25個のグリコールと縮合させることにより、或いは炭素原子数3～20個のラクトンの重合により、簡単な方法で製造することができる。使用可能なジカルボン酸としては、例えばグルタル酸、ピメリン酸、スベリン酸、セバシン酸、ドデカン酸、好ましくはアジピン酸及びコハク酸を挙げることができる。好適な芳香族ジカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、又はこれらのジカルボン酸と他のジカルボン酸（例、ジフェン酸、セバシン酸、コハク酸及びアジピン酸）との混合物を挙げることができる。ジカルボン酸は、単独でも、混合物としても使用することができる。ポリエステルオールを作製するために、対応する酸誘導体、例えば無水カルボン酸又はカルボン酸塩化物をジカルボン酸の代わりに使用することが有利であろう。適当なグリコールの例としては、ジエチレングリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 10-デカンジオール、及び2, 2, 4-トリメチルペンタン-1, 5-ジオールを挙げることができる。好ましくは、1, 2-エタンジオール、1, 3-プロパンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、2, 2-ジメチルプロパン-1, 3-ジオール、1, 4-ジメチロールシクロヘキサン、1, 4-ジエタノールシクロヘキサン、及び2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン（ビスフェノールA）のエトキシ化又はプロポキシ化生成物である。ポリウレタンの希望する性質に応じて、ポリオールを単独又は種々の混合割合での混合物として使用することができる。ポリエステルオールを作製するための好適なラクトンとしては、例えば $\alpha$ 、 $\alpha$ -ジメチル- $\beta$ -プロピオラクトン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、好ましくは $\epsilon$ -カプロラクトンを挙げることができる。

#### 【0127】

ポリエーテルオールは、末端ヒドロキシル基を有し、エーテル結合を含む本質的に直鎖の物質である。適当なポリエーテルオールは、テトラヒドロフラン等の

環状エーテルの重合、又はアルキレン基の炭素原子数が2～4個の1種以上のアルキレンオキシドと、アルキレン基の結合形態において2個の活性水素を含む開始剤分子と反応させることにより、容易に作製することができる。好適なアルキレンオキシドの例としては、エチレンオキシド、1，2-プロピレンオキシド、エピクロルヒドリン、1，2-ブチレンオキシド及び2，3-ブチレンオキシドを挙げることができる。アルキレンオキシドは、個々に、連続的に交互に、或いは混合物として使用することができる。適当な開始剤分子の例としては、水、グリコール（例、エチレングリコール、プロピレングリコール、1，4-ブタンジオール及び1，6-ヘキサジオール）、アミン（例、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン及び4，4'-ジアミノジフェニルメタン）及びアミノアルコール（例、エタノールアミン）を挙げることができる。適当なポリエステルオール及びポリエーテルオール並びにこれらの製法は、例えば、EP-B 4 1 6 3 8 6に記載され、適当なポリカーボネートジオール、好ましくは1，6-ヘキサジオールに基づくもの、及びその製法は、例えばUS-A-4 1 3 1 7 3 1に記載されている。

#### 【0128】

炭素原子数2～20個、好ましくは2～10個の脂肪族ジオールを、アルコール全質量に対し30質量%までの量で使用する事が有利である。脂肪族ジオールの例として、1，2-エタンジオール、1，3-プロパンジオール、1，4-ブタンジオール、1，6-ヘキサジオール、1，5-ペンタンジオール、1，10-デカンジオール、2-メチル-1，3-プロパンジオール、2，2-ジメチル-1，3-プロパンジオール、2-メチル-2-ブチル-1，3-プロパンジオール、2，2-ジメチル-1，4-ブタンジオール、1，4-ジメチロールシクロヘキサン、ネオペンチルグリコールヒドロキシピバレート、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール及びメチルジエタノールアミンを挙げることができる。或いは炭素原子数8～30個の芳香族脂肪族又は芳香族脂環式ジオールを、アルコール全質量に対し30質量%までの量で使用する事が有利である。この場合、使用可能な芳香族構造は複素環系又は好ましくはナフタレン等のイソ環式(isocyclic ring system)、或いは特にベンゼン誘導体（例、ビスフェノー

ルA、対称型ジエトキシ化ビスフェノールA、対称型ジプロポキシ化ビスフェノールA、より高級なエチキシ化又はプロポキシ化ビスフェノールA誘導体又はビスフェノールF誘導体)、及びこのような化合物の混合物である。

#### 【0129】

アルコール全質量に対し5質量%までの量の、炭素原子数3～15個、好ましくは3～10個の脂肪族トリオール(例、トリメチロールプロパン又はグリセロール、このような化合物とエチレンオキシド及び/又はプロピレンオキシドの反応生成物、及びさらにこれらの化合物の混合物)を使用することが有利である。

#### 【0130】

多価アルコールは、官能基、例えば中性基(例、シロキサン基)、塩基性基(例、特に第3級アミノ基)、又は酸性基又はこれらの塩、或いは酸性基に容易に変換される基を有していても良く、これらは多価アルコールにより導入される。このような基を有するジオール成分、例えばN-メチルジエタノールアミン、ジエチルN,N-ビス(ヒドロキシエチル)アミノメチルホスホネート又は3-スルホプロピルN,N-ビス(ヒドロキシエチル)-2-アミノアセテート、又はこのような基を有し、ポリエステルオール製造に使用できるジカルボン酸(例、5-スルホイソフタル酸)が好ましい。

#### 【0131】

酸性基は、特にリン酸、ホスホン酸、硫酸、スルホン酸、カルボキシル又はアンモニウム各基が好ましい。

#### 【0132】

酸性基に容易に変換される基は、例えばエステル基又は塩、好ましくはアルカリ金属(例、リチウム、ナトリウム又はカリウム)の塩である。

#### 【0133】

6) 上述のポリエステルオール自体、これらは10000～2000000、好ましくは50000～10000000の分子量が得られるように注意を払わなければならない。

#### 【0134】

7) ポリアミン、ポリシロキサン及びポリホスファゼン、特にポリマーIIb2

の記載で既に議論したもの。

【0135】

8) 例えば、化合物(c)としてポリマーII b 1の上記議論で、或いはポリウレタンの議論において記載された、ポリエーテルオール。

【0136】

上述のポリマーII bの混合物を使用することも、勿論可能である。本発明に従い使用される共重合体II bは、製法にもよるが、無秩序に分布した、或いはブロックで配列された(ブロック共重合体)モノマーを有する。

【0137】

ポリマーII a及びII bは、当該技術者に公知の慣用法により重合され、好ましくはフリーラジカル機構により重合される。ポリマーII a及びII bは、高分子量で、或いはオリゴマー形態で使うことができ、或いはこれらの混合物で使うこともできる。

【0138】

ポリマーバイндаII中のポリマーII aの割合は、1～100質量%、好ましくは20～80質量%、さらに好ましくは30～60質量%が一般的である。同様に、ポリマーバイндаII中のポリマーII bの割合は、0～99質量%、好ましくは20～80質量%、さらに好ましくは40～70質量%が一般的である。

【0139】

本発明は、好ましくは下記の組成物を提供する：

上述のような組成物で、ポリマーII aが、鎖の一部として、鎖の(複数の)末端として及び／又は鎖の側部に、加熱作用下及び／又はUV照射下の三重項活性化状態において、水素を除去することができる少なくとも1種の反応性基R G aを有し、且つ鎖の一部として、鎖の(複数の)末端として及び／又は鎖の側部に、R G aと異なり、R G aと共反応することができる少なくとも一種の基R G bを有し、なおかつ少なくとも一種の基R G aと少なくとも一種の基R G bとがポリマー分子全体に平均に存在している組成物。

【0140】

上述のような組成物で、ポリマーII aが、アクリレート又はメタクリレートの

重合体又は共重合体であり、且つベンゾフェノン単位を含む反応性基R G a及びジヒドロジシクロペンタジエン単位を含む反応性基R G bを有する組成物。

#### 【0141】

上述のような組成物で、ポリマーII bが、塩化ビニル、アクリロニトリル、フッ化ビニリデンの重合体又は共重合体；塩化ビニルと塩化ビニリデンとの共重合体、塩化ビニルとアクリロニトリルの共重合体、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンの共重合体、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンの共重合体；フッ化ビニリデン及びヘキサフルオロプロピレンと、フッ化ビニル、テトラフルオロエチレン及びトリフルオロエチレンの1個のモノマーとの三元共重合体、から選択されるものである組成物。

#### 【0142】

上述のような組成物で、ポリマーII aが、アクリレート又はメタクリレートの重合体又は共重合体で、且つベンゾフェノン単位を含む反応性基R G a及びジヒドロジシクロペンタジエン単位を含む反応性基R G bを有するものであり、ポリマーII bが、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体である組成物。

#### 【0143】

本発明の組成物は、さらに可塑剤IIIを含むことができる。しかしながら、可塑剤が存在することは必須ではない。

#### 【0144】

存在する場合、組成物に対する可塑剤IIIの割合は、0.1～100質量%、好ましくは0.5～50質量%、特に1～20質量%である。

#### 【0145】

使用することができる可塑剤IIIとしては、非プロトン性溶剤、好ましくはリチウムイオンを溶媒和するもの、例えばジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、ジイソプロピルカーボネート、ジブチルカーボネート、プロピレンカーボネート；実験式C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>O<sub>n</sub>（n=2～30、m=3～7）で表される環状カーボネート、例えばエチレンカーボネート、1,2-プロピレンカーボネート、1,3-プロピレンカー

ボネート、1, 2-ブチレンカーボネート、1, 3-ブチレンカーボネート、1, 4-ブチレンカーボネート、2, 3-ブチレンカーボネート；オリゴアルキレンオキシド、例えばジブチルエーテル、ジ-tert-ブチルエーテル、ジペンチルエーテル、ジヘキシルエーテル、ジヘプチルエーテル、ジオクチルエーテル、ジノニルエーテル、ジデシルエーテル、ジドデシルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、1-tert-ブトキシ-2-メトキシエタン、1-tert-ブトキシ-2-エトキシエタン、1, 2-ジメトキシプロパン、2-メトキシエチルエーテル、2-エトキシエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジメチレングリコールtert-ブチルメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、 $\gamma$ -ブチロラクトン、ジメチルホルムアミド；ジメチル- $\gamma$ -ブチロラクトン、ジエチル- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン、4, 5-ジメチル-1, 3-ジオキサラン-2-オン、4, 4-ジメチル-1, 3-ジオキサラン-2-オン、4-エチル-1, 3-ジオキサラン-2-オン、4-メチル-5-エチル-1, 3-ジオキサラン-2-オン、4, 5-ジエチル-1, 3-ジオキサラン-2-オン、4, 4-ジエチル-1, 3-ジオキサラン-2-オン、1, 3-ジオキササン-2-オン、4-メチル-1, 3-ジオキササン-2-オン、5-メチル-1, 3-ジオキササン-2-オン、4, 4-ジメチル-1, 3-ジオキササン-2-オン、5, 5-ジメチル-1, 3-ジオキササン-2-オン、4, 6-ジメチル-1, 3-ジオキササン-2-オン、4, 4, 6-トリメチル-1, 3-ジオキササン-2-オン、5, 5-ジエチル-1, 3-ジオキササン-2-オン、スピロ（1, 3-オキサ-2-シクロヘキサノン）-5', 5', 1', 3'-オキサシクロヘキサン；4-ジメチル-エトキシシリル-1, 2-ブチレンカーボネート；式 $R^1 O C O O R^2 O C O O R^3$ （ $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3 = C_1 \sim C_{20}$  炭化水素）で表されるジカルボン酸エステル、式 $R^1 - C O O R^2$ （ $R^1$ 、 $R^2 = C_1 \sim C_{20}$  炭化水素）で表される有機エステル；式 $C_n H_{2n+2}$ （ $7 > n > 50$ ）で表される炭化水素；有機リン化合物、特にリン酸エステル及びホスホン酸エステル（例、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリプロピル、リン酸トリブチル、リン酸トリイソブチル、リン酸トリペンチ

ル、リン酸トリヘキシル、リン酸トリオクチル、リン酸トリス（2-エチルヘキシル）、リン酸トリデシル、リン酸n-ブチル、リン酸トリス（ブトキシエチル）、リン酸トリス（2-メトキシエチル）、リン酸トリス（テトラヒドロフリル）、リン酸トリス（1H, 1H, 5H-オクタフルオロペンチル）、リン酸トリス（1H, 1H-トリフルオロエチル）、リン酸トリス（2-（ジエチルアミノ）エチル）、リン酸トリス（メトキシエトキシエチル）、トリス（メトキシエトキシ）トリフルオロホスファゼン、リン酸トリス（エトキシカルボニルオキシエチル）、エチルホスホン酸ジエチル、プロピルホスホン酸ジプロピル、ブチルホスホン酸ジブチル、ヘキシルホスホン酸ジヘキシル、オクチルホスホン酸ジオクチル、エチルジメチルホスホノアセテート、メチルジエチルホスホノアセテート、トリエチルホスホノアセテート、（2-オキソプロピル）ホスホン酸ジメチル、（2-オキソプロピル）ホスホン酸ジエチル、（2-オキソプロピル）ホスホン酸ジプロピル、エチルジエトキシホスフィニルホルメート、トリメチルホスホノアセテート、トリエチルホスホノアセテート、トリプロピルホスホノアセテート、トリブチルホスホノアセテート；有機硫黄化合物、例えば硫酸エステル、スルホン酸エステル、スルホキシド、スルホン及び亜硫酸エステル（例、亜硫酸ジメチル、亜硫酸ジエチル、亜硫酸グリコール、ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、ジエチルプロピルスルホン、ジブチルスルホン、テトラメチレンスルホン、メチルスルホラン、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド、ジプロピルスルホキシド、ジブチルスルホキシド、テトラメチレンスルホキシド、メタンスルホン酸エチル、1, 4-ブタンジオールビス（メタンスルホネート）、硫酸ジエチル、硫酸ジプロピル、硫酸ジブチル、硫酸ジヘキシル、硫酸ジオクチル、 $\text{SO}_2\text{CIF}$ ）；

ニトリル、例えばアクリロニトリル；

分散剤、特に界面活性剤構造のもの；

及びこれらの混合物を挙げることができる。

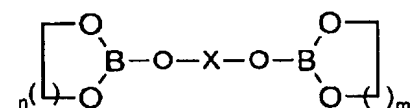
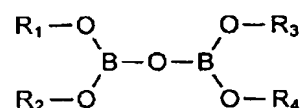
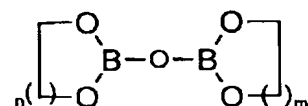
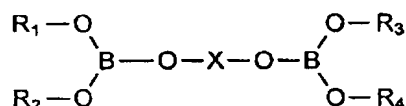
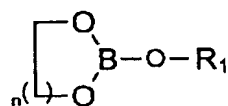
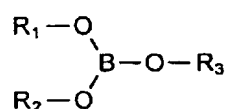
#### 【0146】

さらに、可塑剤Vとして、下記の全く一般的で好適な有機化合物を使用することができる：例えば、アルカン $\text{C}_n\text{H}_x\text{F}_y$ （ $n = 5 \sim 30$ 、 $x + y = 2n + 2$ ）

；エーテル $C_n H_x F_y O_z$  ( $n=5\sim 30$ 、 $x+y=2n+2$ 、 $z=1\sim 14$ )；  
 ケトン $C_n H_x F_y O$  ( $n=5\sim 30$ 、 $x+y=2n$ )；エステル $C_n H_x F_y O_2$  ( $n=5\sim 30$ 、 $x+y=2n$ )；カーボネート $C_n H_x F_y O_3$  ( $n=5\sim 30$ 、 $x+y=2n$ )；ラクトン $C_n H_x F_y O_2$  ( $n=5\sim 20$ 、 $x+y=2n-2$ )；環状カーボネート $C_n H_x F_y O_3$  ( $n=5\sim 20$ 、 $x+y=2n-2$ )；及びホウ酸のエステル：

【0147】

【化17】



（ただし、 $R_1 \sim R_4 = C_1 \sim C_{10}$  炭化水素、 $X = C_1 \sim C_{10}$  炭化水素、 $Si(CH_3)_2$ 、 $m=1$  又は  $2$ ）；

特に、トリメチルボレート（ホウ酸トリメチル）、トリエチルボレート、トリプロピルボレート、トリブチルボレート、トリメチレンボレート、2-メチルー1, 3, 2-ジオキサボリナン(dioxaborinane)、2-エチルー1, 3, 2-ジオキサボリナン、2-プロピルー1, 3, 2-ジオキサボリナン、2-ブチルー1, 3, 2-ジオキサボリナン、2-フェニルー1, 3, 2-ジオキサボリナン。

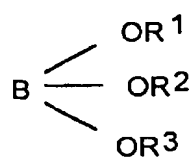
【0148】

さらにまた、可塑剤Vとして、下記の式(E1)～(E5)の少なくとも1種のエステルを使用することができる：



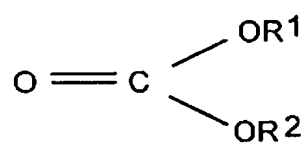
【0149】

【化18】



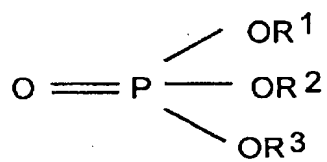
(E1)

【化19】



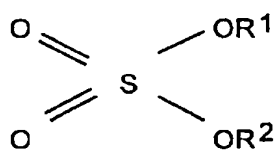
(E2)

【化20】



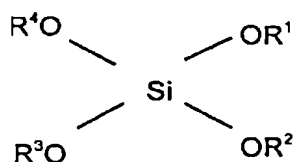
(E3)

【化21】



(E4)

【化22】



(E5)

## 【0150】

上式において、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ が、同一でも異なっていいても良く、それぞれ独立して直鎖又は分岐の $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキル基、 $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{CH}_3$ （但し、 $n=1 \sim 3$ ）、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_6$ シクロアルキル基、芳香族炭化水素基（これらの基は置換されていても良い）を表し、且つ $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ の少なくとも1個が、 $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{CH}_3$ （但し、 $n=1 \sim 3$ ）である。

## 【0151】

式(E1)～(E5)の上記エステルの中で、式(E3)のリン酸エステルを用いることが好ましい。

## 【0152】

基 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、及び必要により $\text{R}^3$ 及び／又は $\text{R}^4$ の例としては、メチル、エチル、 $n$ -及びイソプロピル、 $n$ -及び $t$ er $t$ -ブチル、シクロペンチル及びシクロヘキシル基、及びベンジル基、さらに $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{CH}_3$ （但し、 $n=1 \sim 3$ ）を挙げることができ、しかし既に述べたように、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ の少なくとも1個が、 $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{CH}_3$ （但し、 $n=1 \sim 3$ 、好ましくは1又は2）である必要がある。

## 【0153】

更に好ましくは、式(E1)～(E5)〔但し、基 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、及び必要により $\text{R}^3$ 及び／又は $\text{R}^4$ が同一で、それぞれ $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$ 、又は $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_2-\text{CH}_3$ である〕のエステルであり、またこれらの対応するリン酸エステルも好ましい。

## 【0154】

特に好ましく使用される化合物の例としては式(E1a)～(E5a)で表さ

れる化合物である：

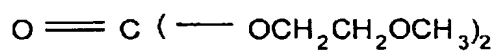
【0155】

【化23】



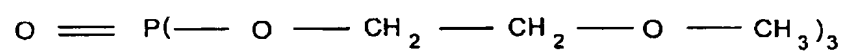
(E1a)

【化24】



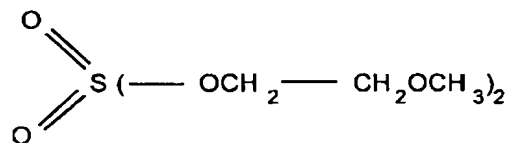
(E2a)

【化25】



(E3a)

【化26】



(E4a)

【化27】



## 【0156】

ここに記載されたエステルは、フィルムの可塑剤として特に有用な性質を有し、一般に室温で $\leq 10 \text{ mPa s}$ 、好ましくは $\leq 5 \text{ mPa s}$ 、好ましくは $\leq 3 \text{ mPa s}$ の粘度を有する。これらの沸点は、大気圧下で測定して、一般に約 $200^\circ\text{C}$ 以上、好ましくは約 $250^\circ\text{C}$ 以上、特に約 $300^\circ\text{C}$ 以上であり、また使用中に生ずる $-50 \sim 150^\circ\text{C}$ の温度では約 $10^{-5}$ ～約 $10^0$ の十分に低い蒸気圧を有する。これらの沸点のため、これらを蒸留して、高純度で製造することができる。さらに、これらのエステルは、広い温度領域で大気圧下において液体である；これらは一般に約 $-30^\circ\text{C}$ まで、好ましくは $-40^\circ\text{C}$ までなお液体である。ここに記載のエステルは、少なくとも約 $80^\circ\text{C}$ 、好ましくは少なくとも約 $120^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは少なくとも約 $150^\circ\text{C}$ で、Liイオン蓄積電池用電解質システムにおいて溶剤として使用することができる。

## 【0157】

勿論、本発明で使用されるエステルは、上述の可塑剤との混合物として使用することもできる。

## 【0158】

十分に低い粘度を有し、電解質塩のイオンを強く溶媒和することができ、広い温度範囲で液体であり、そして電気化学的及び化学的安定性、耐加水分解性が十分良好である溶剤の組合せが好ましい。

## 【0159】

本発明に従い使用されるエステルは、例えばK. Murakami, Chemi. High Polymers (Japan), 7, 188-193頁 (1950)及びH. Steinberg Organoboron Chemistry, 第5章, J. Wiley & Sons, N.Y. 1964に記載されているように、慣用法で製造される。これらの方法は、一般に元の酸、酸無水物又はそのエステルの塩化物、例えばホウ酸、 $\text{C}(\text{O})\text{Cl}_2$ 、 $\text{POCl}_3$ 、 $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ 、及び $\text{SiCl}_4$ 、から出

発して、適当な一価又は多価アルコール又はエーテルオールと反応させる。

#### 【0160】

本発明の組成は、無機又は有機の液体希釈剤、好ましくは有機液体希釈剤中に溶解又は分散させることができるが、その際本発明の混合物は、好ましくは100～50000mPa sの粘度を持つべきであり、次いでそれ自体公知の方法で、例えばスプレーコーティング、流延、浸漬、スピニング、ロールコーティング、凸版印刷、グラビア印刷、平台法印刷又はスクリーン印刷、により支持材料に施される。更なる処理は、慣用法、例えば希釈剤の除去及び混合物の硬化により行うことができる。

#### 【0161】

好適な有機溶剤としては、脂肪族エーテル、特にテトラヒドロフラン、ジオキサン、炭化水素を挙げることができ、特に炭化水素混合物（例、石油スピリット、トルエン及びキシレン）、脂肪族エステル（特に、酢酸エチル及び酢酸ブチル）、及びケトン（特に、アセトン、エチルメチルケトン及びシクロヘキサノン）、及びさらにDMF及びNMPを挙げることができる。

#### 【0162】

好適な支持材料は、電極に慣用される材料であり、好ましくはアルミニウム及び銅等の金属である。フィルム等の仮の中間支持体、特にポリエステルフィルム（例、ポリエチレンテレフタレート）も同様に使用することが可能である。このようなフィルムは、剥離層、好ましくはポリシロキサンを備えていることも有利である。

#### 【0163】

これらの固体電解質及びセパレータの製造は、熱可塑性プラスチックの加工、例えば本発明の混合物の、射出成形、溶融流延、圧縮、混練又は押出により行われる。所望によりカレンダーリング工程が続く。

#### 【0164】

本発明の混合物のフィルム形成の後、溶剤又は可塑剤等の揮発性成分を除去することができる。

#### 【0165】

本発明の組成物の架橋は、それ自体公知の方法、例えばイオン性又はイオン化放射線、電子ビーム、好ましくは20～2000 kVの加速器電圧で、5～50 Mradの照射線量、UV又は可視光により行うことができ、この場合ベンジルジメチルケタール又は1, 3, 5-トリメチルベンゾイルトリフェニルホスフィンオキシド等の開始剤を、特にポリマーIIaに対して1質量以下で添加することができ、架橋を一般に0.5～15分間行うことができる。開始剤の添加は、ここで使用される系(組成物)は一般にフリーラジカル重合による熱架橋により、好ましくは60℃を超える温度で、一般に自己架橋性であり、この場合アゾビスイソブチロニトリル等の開始剤をポリマーIIaに対して一般に5質量%以下、好ましくは0.05～1質量%で添加することができる。或いは、本発明の組成物の架橋は、電気化学的に誘導される重合により；又はイオン重合、例えば酸触媒カチオン重合により{この場合使用できる触媒はまず、真っ先に酸であり、好ましくはルイス酸(例、BF<sub>3</sub>、特にLiBF<sub>4</sub>又はLiPF<sub>6</sub>)である}行うことができる。リチウムイオンを含む触媒、例えばLiBF<sub>4</sub>又はLiPF<sub>6</sub>は、固体電解質中又はセパレータ中に残っていることが有利であり得る。

#### 【0166】

上述の架橋剤は、不活性ガス中で行うことができるが、必ずしも絶対ではない。

#### 【0167】

本発明の組成物を、電気化学電池の固体電解質又はセパレータとして使用する場合、リチウムカチオン、即ち電解質塩、所望によりさらに添加剤(例、特に有機溶剤、即ち電解質)を含む解離性化合物を導入する。

#### 【0168】

これらの材料の一部又は全てを、組成物の層の製造中に混合することができ、或いは製造後導入することができる。

#### 【0169】

使用できる電解質塩は、一般に知られているもので、例えばEP-A0096629に記載されている。本発明によれば、好ましい電解質としては、LiPF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiClO<sub>4</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、LiC(CF<sub>3</sub>)S

$O_2)_3$ 、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 、 $LiC(SO_2C_nF_{2n+1})_2$ 、 $LiC[(C_nF_{2n+1})SO_2]_3$ 、 $Li(C_nF_{2n+1})SO_2$  [各場合、 $n$ が2～20である]、 $LiN(SO_2F)_2$ 、 $LiAlCl_4$ 、 $LiSiF_6$ 、 $LiSbF_6$ 、 $(RSO_2)_nXLi$  [ $nX=1O$ 、 $1S$ 、 $2N$ 、 $2P$ 、 $3C$ 、 $3Si$ ； $R=C_mF_{2m+1}$  ( $m=0\sim10$ ) 又は $C_1\sim C_{20}$  炭化水素]、 $Li$ -イミド塩又はこれらの2種以上の塩；を挙げることができ、特に電解質として $LiPF_6$ の使用が好ましい。

#### 【0170】

好適な有機電解質としては、「可塑剤」において上記議論した化合物であり、慣用有機電解質、好ましくはエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート及びジエチルカーボネート又はこのような化合物の混合物を挙げることができる。

#### 【0171】

電気化学電池に好適な、本発明の固体電解質、セパレータ及び／又は電極は、 $5\sim500\mu m$ 、好ましくは $10\sim500\mu m$ 、さらに好ましくは $10\sim200\mu m$ 、特に $20\sim100\mu m$ の厚さを有することが有利である。

#### 【0172】

本発明の組成物は、電気化学電池において、単独の固体電解質及び／又はセパレータ及び／又は電極として、又は他の固体電解質、複数のセパレータ及び／又は電極との混合物において使用することができる。これらは固体電解質として使用することが好ましい。

#### 【0173】

本発明は、また、特に電気化学電池において、好ましくはフィルム状で、さらに好ましくは $15\sim1500\mu m$ 、特に $50\sim500\mu m$ の合計厚さのフィルム状で使用することができる組成物を提供することにある。これは、化合物Ib又は化合物Icを含む上記定義した組成物を含む少なくとも1層の第1層、及び固体Iaを含む又は化合物Ic及びIbを含まない上記定義した組成物を含む少なくとも1層の第2層を含むものである。この積層体は、慣用の電極、例えば黒鉛アノードと組み合わせることもできる。従って、上記定義した第1の層は化合物Ibを含み、これにより下記の素子が形成される：

アノード（慣用の）／ 第2の層 ／ 第1の層  
（セパレータ） （カソード）

さらに、本発明は、下記の工程を含む、このような積層体を製造する方法を提供する：

- （I）上記定義した少なくとも第1の層の製造工程、
- （II）上記定義した少なくとも第2の層の製造工程、及び
- （III）次いで第1の層又は第1の複数の層と、第2の層又は第2の複数の層と、慣用コーティング法で合わせる工程。

【0174】

第2の層又は第2の複数の層を、仮の支持体上に製造することが好ましい。本発明によれば、ここでは仮の支持体として、例えばポリマーの、好ましくはコーティッド紙の剥離フィルム、例えばシリコン化ポリエステルフィルムを挙げることができる。しかしながら、第2の層は永久支持体上で、例えば接触電極、或いは支持体無しに製造することができる。

【0175】

上記定義された層の合一又は製造は、非圧力下での、フィルムのコーティング法又は製造方法により、例えば流延、又はドクターブレードコーティングにより、或いは圧力を用いる圧縮法、例えば押出、ラミネーティング、カレンダーリング又は加圧成形により、行われる。本発明で使用するポリマーIIaの自己架橋性のために、この系を、合わせた（例、その複数の層をラミネートする）後に架橋させる工程は必要でない。加熱ラミネート後にこの系を架橋することを希望する場合、このようにして製造した積層体は、熱的に、電気化学的に又は放射線により、架橋又は硬化させることができる。

【0176】

従って、上記より分かるように、剥離フィルム／セパレータ（第2の層）／電極（第1の層）を含む積層体を製造することも容易に可能である。

【0177】

さらにまた、両面コーティングにより、アノード／セパレータ／カソードを含む積層体を提供することもできる。



## 【0178】

これは、例えば下記の手順により達成することができる：

まず、第1の化合物I c（例、黒鉛又は導電性カーボンブラック）、高分子バインダII、電解質塩及び可塑剤（例、プロピレンカーボネート）を、互いに混合し、得られた混合物を、接触電極に流延し、次いでUV光を照射する（成分1）。次いで、カソード材料、例えば $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ を、導電性カーボンブラックで被覆された接触電極に施し、その後固体I aを含み、及び化合物I b及びI cを含まず、電解質塩及び可塑剤を含む本発明の組成物このカソード材料に流延する。この積層体もまた、次いでUV光が照射される（成分2）。上記2個の成分を合わせるにより、固体及び／又は液体の電極との組合せで、電気化学電池として使用することができる積層体が得られる。

## 【0179】

固体電解質／アノード又は固体電解質／カソード積層体、又はカソード／固体電解質／アノード積層体を、添加剤無しに、セパレータフィルムとアノードフィルム及び／カソードフィルムを $>80^\circ\text{C}$ でラミネートすることにより製造することができる。従って、例えば、固体I aを含む本発明の組成物を通常のアノード又はカソードにラミネートして、通常のカソード又はアノードと組み合わせられた、アノード又はカソード／固体電解質（セパレータ）積層体を容易に得ることができる。

## 【0180】

上述のアノード／セパレータ／カソード積層体は、支持体又は接触電極を使用することなく製造することもできる。なぜなら、上記定義した第1の層及び第2の層から構成される組成物は電気化学電池に使用するための固有の充分良好な機械安定性を有するためである。

## 【0181】

従って、本発明の組成物により、下記の構成を可能にすることができる。

---

カソード

固体電解質／セパレータ

アノード

---

従来品	本発明の組成物	従来品
本発明の組成物	本発明の組成物	本発明の組成物
本発明の組成物	本発明の組成物	従来品
従来品	本発明の組成物	本発明の組成物
従来品	従来品	本発明の組成物
本発明の組成物	従来品	従来品

---

## 【0182】

電解質及び電解質塩を備えたこのような積層体の充電は、適当な接触電極（例、金属フォイル）と結合した後に充電可能であれば、各層を合わせる前又は好ましくは後に行うことができ、また積層体をバッテリーハウジングに導入した後でさえ可能である。本発明の混合物を用いる場合の各層の特定の微孔構造(microporous structure)により、特にセパレータ中に、場合により電極中に上記定義された固体の存在のために、電解質及び電解質塩が孔中に吸い込まれ、空気と置き換わることが可能となる。電解質及び電解質塩による充電は、用いる電解質にも依るが0～100℃の範囲の温度で行うことができる。

## 【0183】

本発明の電気化学電池は、特にボード（掲示板、配電盤）、自動車、器具（楽器）又はプレーナーバッテリー、さらに静的用途のバッテリー及びバッテリーエレクトロトラクション(electrotraction)に使用することができる。

## 【0184】

上記から分かるように、本発明はまた、本発明の組成物の使用法、又は固体電解質、セパレータ、又は電極を製造するための積層体の使用、或いはエレクトロ

クロミック・ウインドウ、ディスプレイ、コンデンサ又はイオン伝導性フィルムにおける積層体の使用；及び本発明の混合物又は上述の積層体を含む固体電解質、セパレータ、電極、エレクトロクロミック窓、ディスプレイ、コンデンサ又はイオン伝導性フィルムを提供する。

【0185】

さらに、本発明は、上記定義した固体電解質、セパレータ又は電極、或いは2種以上の組合せを含む電気化学電池を提供し、そして自動車バッテリー、器具バッテリー又はプレーナーバッテリーとしての上記定義された電気化学電池の使用を提供するものである。

【0186】

本発明の組成物は、電気化学電池に使用した場合のこれまで述べたシステムにおいて、下記の優位性を有する：

流延フィルムの製造において、完全に行われた場合、光架橋工程は、不活性ガス条件を必要としない；

組成物から得られたフィルムの機械的性質は、ポリマーII aの組成物により調節して、硬質／脆いから柔軟／弾性までの範囲のフィルムを得ることができる。

【0187】

ポリマーII bの存在の結果として、得られたフィルムは熱可塑性であり、加熱ラミネートにより他の添加剤無しに活性電極とすることができるものである。

【0188】

本発明は、上記定義されたポリマーII aの、固体電解質、セパレータ又は電極における架橋剤システムとしての使用を提供する。

【0189】

本発明を以下の実施例により説明する。

【0190】

【実施例】

図1～図3に、実施例1～3で記載されたようにして得られた電気化学電池をサイクル使用した（電圧：4.15V）結果をそれぞれ示す。

〔製造例1（PA1）〕

まず、800 gのキシレンを反応器に導入し、85℃に加熱した。次いで、下記の混合物：

100 gのラウリルアクリレート、  
300 gのジヒドロジシクロペンタジエニルアクリレート、  
120 gのグリシジルメタクリレート、  
480 gのエチルヘキシルアクリレート、及び  
2 gのメルカプトエタノール

から構成される供給流Iの添加、及び

下記：

30 gのWako V 59（アゾ開始剤V59）及び  
200 gのキシレン

から構成される供給流IIの添加を、同時に開始した。

#### 【0191】

供給流Iを、初期充填物に1.5時間に亘って給送し、供給流IIを、2時間に亘って給送した。添加の間、温度を80～90℃の範囲に保持した。次いで、反応混合物を、90℃でさらに3時間反応させた。

#### 【0192】

その後、下記：

166 gの4-ヒドロキシベンゾフェノン及び  
0.83 gのジメチルアミノピリジン

から構成される混合物を添加した。反応混合物を、エポキシド値が<0.01になるまで、さらに2～3時間反応させた。

#### [製造例2（PA2）]

まず、660 gのキシレンを反応器に導入し、85℃に加熱した。次いで、下記：

200 gのジヒドロジシクロペンタジエニルアクリレート、  
80 gのグリシジルメタクリレート、及び  
580 gのエチルヘキシルアクリレート

から構成される供給流I、及び

下記：

30 gのWako V 59（アゾ開始剤V59）及び

200 gのキシレン

から構成される供給流IIを、初期充填物に1.5時間（供給流I）及び2時間（供給流II）に亘って同時に給送した。添加の間、温度を80～90℃の範囲に保持した。次いで、反応混合物を、90℃でさらに3時間反応させた。

#### 【0193】

その後、下記：

110.67 gの4-ヒドロキシベンゾフェノン及び

0.83 gのジメチルアミノピリジン

から構成される混合物を添加した。反応混合物を、エポキシド値が<0.01になるまで、さらに2～3時間反応させた。

#### 【実施例1】

メタクリルシラン（Tremin<sup>R</sup> 283-600 MST）で疎水化された20 gのウォラストナイトを、15 gのアセトンに分散させた。次いで、6 gのフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体の溶液（Kynarflex<sup>R</sup> 2801, ELFAtochem）54 g、及び製造例1で得られたPA1（4.6 g）をキシレン（34 g）に溶解した溶液を添加した。最後に2.8 gのリン酸トリス-（2-エチルヘキシル）を添加した。

#### 【0194】

次いで、こうして得られた組成物を、60℃で、500 μmのスリット開口部を有するドクターブレードで支持材料に塗布し、溶剤を5分間で除去し、そして乾燥被膜を除去し、厚さ30 μmのフィルムを得た。これを、超化学線蛍光灯（TL 09, Philips）の照射領域に5 cmの距離で10分間照射させることにより光架橋した。

#### 【0195】

こうして得られたフィルムを固体電解質として用い、カソードとしてLiCoO<sub>2</sub>及びアノードとして黒鉛と結合させて、円形のサンドイッチ電池を製造した。電解質塩としてLiPF<sub>6</sub>及び液体電解質としてエチレンカーボネート及び

ジエチレンカーボネートの1 : 1混合物を用いて電気化学電池を得、この電池を  
4. 15 Vの電圧によりサイクル使用した。

【0196】

この電池により得られた特定のバッテリデータは下記の通りであった：

バッテリー試験

カソード面積：  $1 \text{ cm}^2$

アノード面積：  $1 \text{ cm}^2$

カソードの単位面積当たりの質量：  $263.6 \text{ g/m}^2$

電解質：1 M  $\text{LiPF}_6$  / エチレンカーボネート (EC) : ジエチレンカーボ  
ネート (DEC) = 1 : 1

【0197】

【表1】

サイクル No.	1/2サイクル	電流密度 [mA/cm <sup>2</sup> ]	比(静電)容量 [mAh/g]	
			充電	放電
1	c(Li 出)	0.5	118.8	
	d(Li 入)	-1.0		110.2
2	c(Li 出)	0.5	109.0	
	d(Li 入)	-1.0		109.5
3	c(Li 出)	0.5	107.9	
	d(Li 入)	-1.0		108.7
4	c(Li 出)	0.5	106.7	
	d(Li 入)	-1.0		107.5
5	c(Li 出)	0.5	105.5	
	d(Li 入)	-1.0		106.4
6	c(Li 出)	0.5	103.4	
	c(Li 出)	0.25	4.6	
	d(Li 入)	-2.0		100.0
7	c(Li 出)	1.0	85.5	
	d(Li 入)	-2.0		91.5
8	c(Li 出)	1.0	89.6	
	d(Li 入)	-2.0		89.9
9	c(Li 出)	1.0	88.4	
	d(Li 入)	-2.0		88.4
10	c(Li 出)	1.0	87.4	
	d(Li 入)	-2.0		87.3
11	c(Li 出)	1.0	86.8	
	d(Li 入)	-2.0		86.8

## 【0198】

このサイクル使用の結果を図1に示す。ここから分かるように、この電池は、第5サイクルで106.4 mAh/gのカソードにおける比充電容量を有していた。

## [実施例2]

実施例1と同様にして、架橋剤システムとしてPA1を用いて製造し、厚さ4

0  $\mu$ mのフィルムをこの実施例2では得た。

【0199】

次いで、こうして得られた組成物を、固体電解質として用い、カソードとして  $\text{LiCoO}_2$  及びアノードとして黒鉛と結合させて、円形のサンドイッチ状平面圧縮電池を製造した（600N/10cm<sup>2</sup> 操作圧力）。電解質塩として  $\text{LiPF}_6$  及び液体電解質としてエチレンカーボネート及びジエチレンカーボネートの1：1混合物を用いて、約4.15Vの電圧によりサイクル使用した。

【0200】

このサイクル使用の結果を図2に示す。

【0201】

この電池は、第5サイクルで93mAh/gのカソードにおける比充電容量が得られた。

[実施例3]

実施例1と同様にして、本発明の組成物を製造した。但し、PA2（5g）をキシレン（32g）に溶解した溶液をこの際に用いた。さらに、2.1gのリン酸トリス（2-エチルヘキシル）を用いた。

【0202】

実施例1と同様にして、フィルムを作製し、これを実施例1と同様にしてサンドイッチ状電気化学電池を製造した。

【0203】

この電池を実施例1の電池と同様に試験をした。

【0204】

この電池により得られた特定のバッテリーデータは下記の通りであった：

バッテリー試験

カソード面積： 1cm<sup>2</sup>

アノード面積： 1cm<sup>2</sup>

カソードの単位面積当たりの質量： 263.6g/m<sup>2</sup>

電解質：1MLiPF<sub>6</sub>/エチレンカーボネート（EC）：ジエチレンカーボネート（DEC）=1：1



【0205】

【表2】

サイクル No.	1/2サイクル	電流密度 [mA/cm <sup>2</sup> ]	比(静電)容量 [mAh/g]	
			充電	放電
1	c(Li 出)	0.5	99.7	
	d(Li 入)	-1.0		81.2
2	c(Li 出)	0.5	87.2	
	d(Li 入)	-1.0		80.5
3	c(Li 出)	0.5	81.7	
	d(Li 入)	-1.0		76.5
4	c(Li 出)	0.5	80.7	
	d(Li 入)	-1.0		76.1
5	c(Li 出)	0.5	79.5	
	d(Li 入)	-1.0		75.1
6	c(Li 出)	0.5	76.7	
	c(Li 出)	0.25	4.1	
	d(Li 入)	-2.0		70.3
7	c(Li 出)	1.0	60.6	
	d(Li 入)	-2.0		63.6
8	c(Li 出)	1.0	68.1	
	d(Li 入)	-2.0		67.0
9	c(Li 出)	1.0	68.6	
	d(Li 入)	-2.0		67.0
10	c(Li 出)	1.0	67.8	
	d(Li 入)	-2.0		66.2
11	c(Li 出)	1.0	68.1	
	d(Li 入)	-2.0		66.2

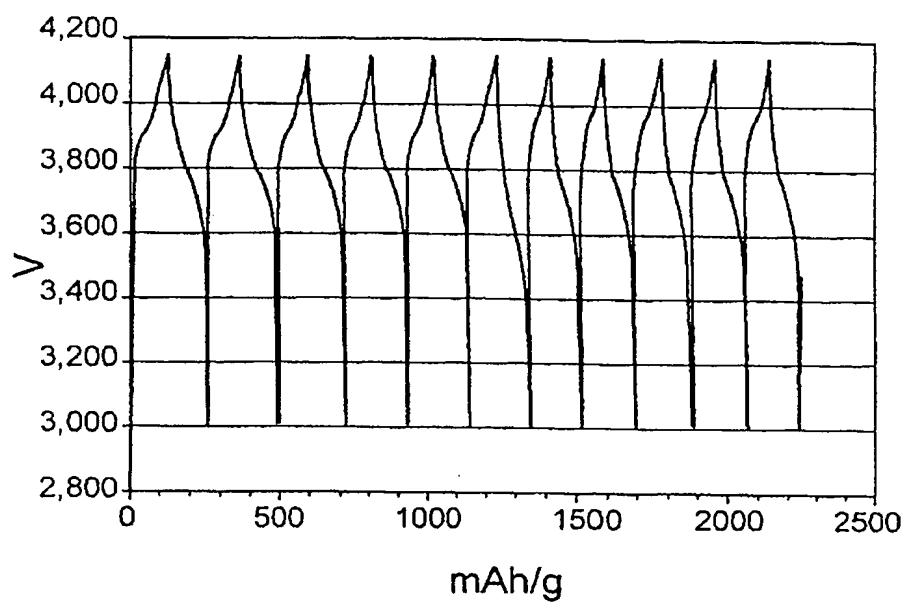
放電容量(第5サイクル) : 75 mA h / g

放電容量(第11サイクル) : 66 mA h / g

放電比(3.0 mA / cm<sup>2</sup>) : 87 %

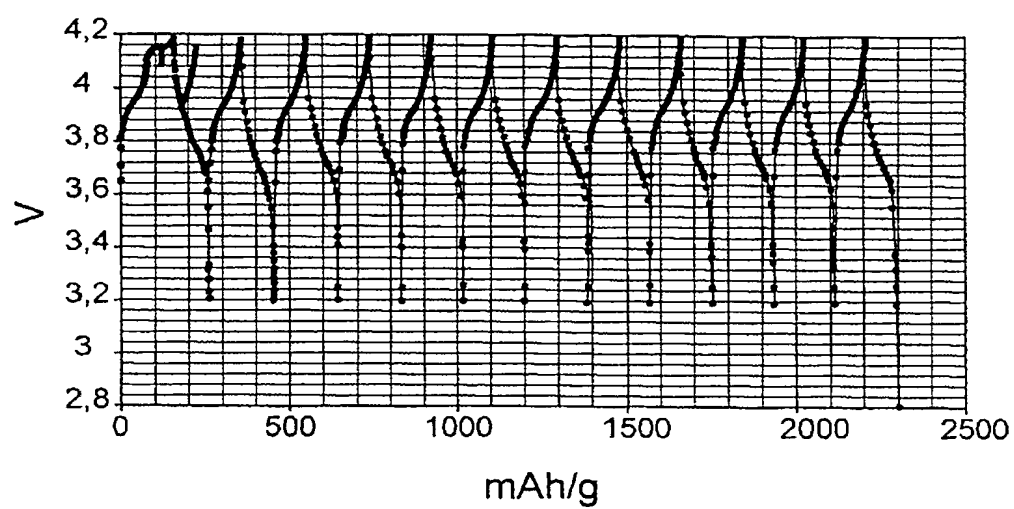
【図1】

FIG.1



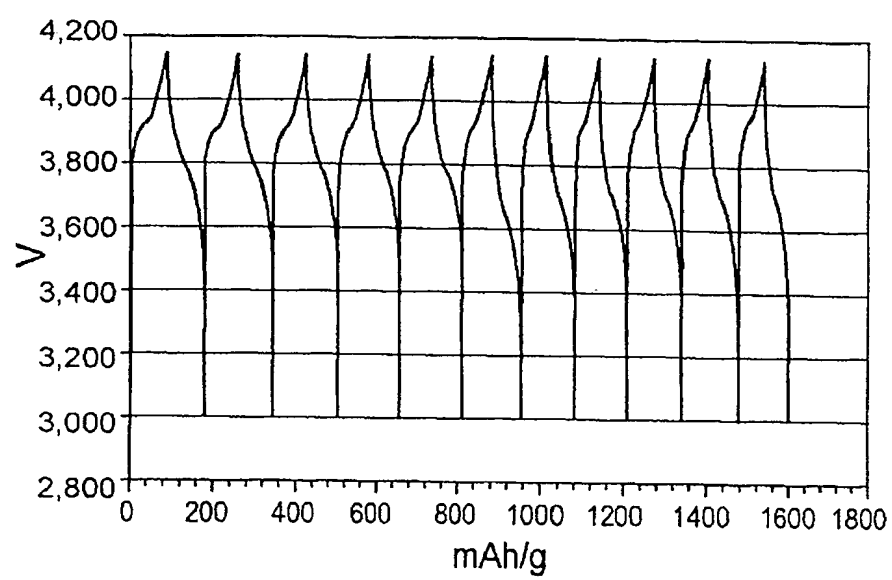
【図2】

FIG.2



【図3】

FIG.3



## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/EP 99/03028

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 C08F/00 H01M10/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 C08F H01M C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 196 12 769 A (BASF AG) 2 October 1997 (1997-10-02) cited in the application page 2, line 1 - line 37 page 2, line 53 - page 3, line 3 page 3, line 12 - page 4, line 36 page 4, line 50 - page 5, line 9; claims 1-14	1-13
Y	US 5 558 911 A (R. BLUM) 24 September 1996 (1996-09-24) cited in the application the whole document	1-13

---  
-/-

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 September 1999

Date of mailing of the international search report

13/09/1999

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 eponl  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Permentier, W

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. onal Application No  
PCT/EP 99/03028

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	G. EISELE: "Mécanisme de photoréticulation de polymères contenant le motif dicyclopentadiène en présence et en absence de benzophénone." MACROMOL. CHEM. PHYS., vol. 197, May 1996 (1996-05), pages 1731-1756, XP000630364 page 1731 - page 1756 ---	1-13
P,Y	DE 196 53 631 A (BASF COATINGS AG) 25 June 1998 (1998-06-25) the whole document ---	1-13
A	US 5 098 973 A (S. KOZUKA) 24 March 1992 (1992-03-24) claims 1-7 ---	1
A	EP 0 377 199 A (BASF AG) 11 July 1990 (1990-07-11) claim 1 ---	1
A	US 4 241 149 A (M. M. LABES) 23 December 1980 (1980-12-23) claims 1-11 ---	1
A	EP 0 526 399 A (CIBA-GEIGY AG) 3 February 1993 (1993-02-03) claims 1-19 ---	1
A	EP 0 666 607 A (HYDRO-QUEBEC) 9 August 1995 (1995-08-09) claims 1-19 ---	1
A	EP 0 395 990 A (BASF AG) 7 November 1990 (1990-11-07) page 4, line 43 - page 6, line 17; claims 1-3 ---	1
A	DE 44 33 290 A (LOHMANN GMBH) 21 March 1996 (1996-03-21) page 3, line 15 - page 5, line 8; claims 1-16 -----	1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No  
PCT/EP 99/03028

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19612769 A	02-10-1997	AU 2292797 A CA 2250107 A CN 1220030 A WO 9737397 A EP 0890196 A ZA 9702672 A	22-10-1997 09-10-1997 16-06-1999 09-10-1997 13-01-1999 28-09-1998
US 5558911 A	24-09-1996	DE 4413436 A EP 0678562 A	19-10-1995 25-10-1995
DE 19653631 A	25-06-1998	WO 9828345 A	02-07-1998
US 5098973 A	24-03-1992	JP 2857471 B JP 3079609 A	17-02-1999 04-04-1991
EP 377199 A	11-07-1990	DE 3844445 A AT 89837 T AU 619069 B AU 4733789 A CA 2005241 A ES 2055002 T FI 98921 B JP 2229810 A JP 2846014 B KR 139625 B US 5128386 A	19-07-1990 15-06-1993 16-01-1992 05-07-1990 30-06-1990 16-08-1994 30-05-1997 12-09-1990 13-01-1999 01-07-1998 07-07-1992
US 4241149 A	23-12-1980	DE 3027014 A FR 2466874 A GB 2054255 A,B JP 56020177 A NL 8004149 A	05-02-1981 10-04-1981 11-02-1981 25-02-1981 22-01-1981
EP 526399 A	03-02-1993	CA 2074668 A DE 59203814 D JP 5247401 A US 5420204 A	30-01-1993 02-11-1995 24-09-1993 30-05-1995
EP 666607 A	09-08-1995	US 5486435 A CA 2134955 A JP 7237258 A US 5622792 A	23-01-1996 26-07-1995 12-09-1995 22-04-1997
EP 395990 A	07-11-1990	DE 3914374 A CA 2013952 A DE 59004084 D JP 2305847 A US 5073611 A	31-10-1990 29-10-1990 17-02-1994 19-12-1990 17-12-1991
DE 4433290 A	21-03-1996	DE 4447615 A	11-07-1996

## フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HU, ID, IL, IN, JP, KR, KZ, LT, LV, MK, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, ZA

(72)発明者 ブルーム, ライナー  
ドイツ、D-67069、ルートヴィッヒスハーフェン、リュディガーシュトラッセ、64

(72)発明者 ケラー, ペーター  
ドイツ、D-66583、シュピーゼン-エルフェルスベルク、モーツアルトシュトラッセ、9

(72)発明者 バウア, シュテファン  
ドイツ、D-67126、ホッホドルフ-アセンハイム、ハウプトシュトラッセ、65アー

(72)発明者 ブロンステルト, ベルント  
ドイツ、D-67166、オターシュタット、ツアンダーシュトラッセ、35

Fターム(参考) 4J100 AL04S AL05P AL08Q AL10R  
BA02H BA03H BA03Q BA12H  
BA28H BC37Q BC43H BC69H  
CA06 CA31 HA61 HC25 HC43  
HE14 JA43  
5H050 BA17 CA07 CA11 CB02 CB03  
CB08 CB09 CB20 FA02 HA01  
HA02 HA04